

München, 1960.

Zur Kenntnis  
polymerer Alkylidensulfide  $(R-CH-S_x)_n$

von

KURT O. BLAETTNER



ZUR KENNTNIS POLYMERER ALKYLIDENSULFIDE  $(R-CH-S_x-)_n$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Kurt O. Blaettner

aus

München

---

März 1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max S c h m i d t  
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon W i b e r g

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1960

Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1958 bis Dezember 1959 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung vom Herrn Privatdozenten Dr. M. SCHMIDT durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv.Do. Dr. Max S c h m i d t,

möchte ich an dieser Stelle für die mir jederzeit bereitwillig erteilten Ratschläge sowie für seine Anregungen und die bei der Durchführung der Arbeit gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln danke ich gleichzeitig dem Vorstand unseres Instituts,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Egon W i b e r g,

sehr herzlich.

Ferner danke ich den Herren cand.chem. F. BECK, P. GOEBEL und H. SCHNEIDER für ihre Mithilfe auf präparativem Gebiet.

## I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

|                                                                                                   | Seite  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| A. Aufgabenstellung . . . . .                                                                     | 1      |
| B. Beschreibung der Ergebnisse . . . . .                                                          | 2 - 53 |
| I. Reaktion von geminalen Halogenkohlenwasserstoffen<br>mit Sulfiden . . . . .                    | 2      |
| 1. Allgemeines . . . . .                                                                          | 2      |
| 2. Reaktion von Methylenchlorid mit Sulfiden . .                                                  | 3      |
| a. Allgemeines . . . . .                                                                          | 3      |
| b. Reaktion von Methylenchlorid mit Schwefel-<br>wasserstoff . . . . .                            | 4      |
| c. Reaktion von Methylenchlorid mit Alkalisul-<br>fiden bzw. Alkalihydrogensulfiden . . . . .     | 5      |
| 3. Reaktion von Benzalchlorid mit Sulfiden . . .                                                  | 6      |
| a. Allgemeines und Literatur . . . . .                                                            | 6      |
| b. Reaktion von Benzalchlorid mit Kaliumhydro-<br>gensulfid . . . . .                             | 7      |
| c. Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumsul-<br>fid . . . . .                                    | 9      |
| d. Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumhydro-<br>gensulfid . . . . .                            | 10     |
| e. Zusammenfassung . . . . .                                                                      | 11     |
| 4. Reaktion von Methylenchlorid mit Polysulfiden.                                                 | 13     |
| a. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natrium-<br>polysulfiden . . . . .                           | 13     |
| b. Eigenschaften und Beschreibung der Produkte                                                    | 13     |
| 5. Reaktion von Benzalchlorid mit Polysulfiden .                                                  | 15     |
| a. Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumpoly-<br>sulfiden . . . . .                             | 15     |
| b. Eigenschaften und Beschreibung der Produkte                                                    | 16     |
| 6. Sulfitabbau der Methylen- und Benzalpolysulfide                                                | 18     |
| 7. Viskositätsmessung von Benzalpolysulfidlösun-<br>gen - Versuch zur Bestimmung der Molekülgröße | 21     |
| 8. Reaktion von Benzaldehyd mit Sulfanen . . . .                                                  | 25     |
| 9. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Sulfiden .                                                  | 27     |
| a. Allgemeines und Literatur . . . . .                                                            | 27     |
| b. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Alkali-<br>sulfiden . . . . .                               | 28     |

|                                                                                                        |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 10. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Polysulfiden . . . . .                                          | 29       |
| 11. Zusammenfassung . . . . .                                                                          | 32       |
| II. Zur Kenntnis des s-Trithians . . . . .                                                             | 36       |
| 1. Allgemeines und Literatur . . . . .                                                                 | 36       |
| 2. Reaktion von s-Trithian mit Chlorverbindungen . . . . .                                             | 38       |
| a. Allgemeines und Literatur . . . . .                                                                 | 38       |
| b. Reaktion von s-Trithian mit Chlorsulfonsäure . . . . .                                              | 38       |
| c. Reaktion von s-Trithian mit Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid . . . . .                     | 39       |
| 3. Reaktion von s-Trithian mit den Lewissäuren Aluminiumchlorid und Schwefeltrioxyd . . . . .          | 40       |
| a. Allgemeines und Literatur . . . . .                                                                 | 40       |
| b. Reaktion von s-Trithian mit Aluminiumchlorid . . . . .                                              | 42       |
| α. Reaktion mit Aluminiumchlorid in Benzol . . . . .                                                   | 42       |
| β. Reaktion mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff . . . . .                                      | 45       |
| c. Reaktion von s-Trithian mit Schwefeltrioxyd . . . . .                                               | 48       |
| 4. Zusammenfassung . . . . .                                                                           | 53       |
| C. Beschreibung der Versuche . . . . .                                                                 | 54 - 128 |
| I. Reaktion von geminalen Halogenkohlenwasserstoffen mit Sulfiden . . . . .                            | 54       |
| 1. Reaktion von Methylenchlorid mit Sulfiden . . . . .                                                 | 54       |
| a. Reaktion von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff . . . . .                                      | 54       |
| b. Reaktion von Methylenchlorid mit Alkalisulfiden bzw. Alkalihydrogensulfiden . . . . .               | 58       |
| 2. Reaktion von Benzalchlorid mit Sulfiden . . . . .                                                   | 71       |
| 3. Reaktion von Methylenchlorid mit Polysulfiden . . . . .                                             | 78       |
| 4. Reaktion von Benzalchlorid mit Polysulfiden . . . . .                                               | 84       |
| 5. Sulfitabbau der Methylen- und Benzalpolysulfide . . . . .                                           | 88       |
| 6. Viskositätsmessung von Benzalpolysulfidlösungen - Versuch zur Bestimmung der Molekülgröße . . . . . | 91       |
| 7. Reaktion von Benzaldehyd mit Sulfanen . . . . .                                                     | 96       |

|                                                                                               | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 8. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Alkalisulfiden . . . . .                                | 100   |
| 9. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Polysulfiden . . . . .                                  | 103   |
| II. Zur Kenntnis des s-Trithians . . . . .                                                    | 108   |
| 1. Darstellung von s-Trithian . . . . .                                                       | 108   |
| 2. Reaktion von s-Trithian mit Chlorverbindungen . . . . .                                    | 109   |
| a. Reaktion von s-Trithian mit Chlorsulfonsäure . . . . .                                     | 109   |
| b. Reaktion von s-Trithian mit Phosphorchloriden . . . . .                                    | 113   |
| 3. Reaktion von s-Trithian mit den Lewissäuren Aluminiumchlorid und Schwefeltrioxyd . . . . . | 116   |
| a. Reaktion von s-Trithian mit Aluminiumchlorid . . . . .                                     | 116   |
| α. Reaktion mit Aluminiumchlorid in Benzol . . . . .                                          | 116   |
| β. Reaktion mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff . . . . .                             | 119   |
| b. Reaktion von s-Trithian mit Schwefeltrioxyd . . . . .                                      | 122   |
| D. Zusammenfassung . . . . .                                                                  | 129   |
| E. Literatur . . . . .                                                                        | 135   |

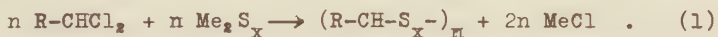


Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## A. A U F G A B E N S T E L L U N G

Obwohl schon sehr lange bekannt ist, daß bifunktionelle Halogenkohlenwasserstoffe mit Sulfiden und Polysulfiden zur Reaktion gebracht werden können ( die Reaktionsprodukte finden teilweise als Kunststoffe Verwendung ), so ist doch über den Ablauf der Reaktionen und die Eigenschaften definierter Reaktionsprodukte erst sehr wenig bekannt.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Umsetzung von Schwefelwasserstoffen bzw. Sulfiden mit geminalen bifunktionellen Halogenkohlenwasserstoffen zu untersuchen und dabei definierte Produkte darzustellen. An Halogenkohlenwasserstoffen sollten dabei Methylenchlorid, Benzalchlorid und Äthylidenchlorid, an Sulfiden die Verbindungen  $\text{Me}_2\text{S}$  bis  $\text{Me}_2\text{S}_8$  eingesetzt werden. Dabei war die Bildung polymerer Alkylidenpolysulfide  $(\text{R}-\text{CH}-\text{S}_x-)_n$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$  -  $x = 1 - 8$ ) zu erwarten nach der allgemeinen Gleichung



Neben den physikalischen und chemischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte interessierte besonders auch noch die Donorwirkung der S-Atome in polymeren Alkylidenmonosulfiden  $(\text{RCH}-\text{S})_n$ . Es sollte diese Eigenschaft am Beispiel des s-Trithians  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  ( $\text{R} = \text{H}, n = 3$ ) untersucht werden.

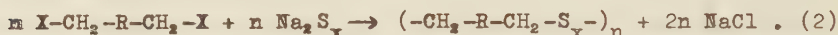
Im folgenden wird beschrieben, wie und in welchem Ausmaß die gestellte Aufgabe gelöst werden konnte.

## B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

### I. Reaktion vom geminalen Halogenkohlenwasserstoffen mit Sulfiden

#### 1. Allgemeines

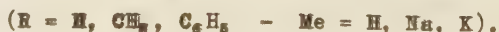
Seit etwa 30 Jahren weiß man, daß bifunktionelle Halogenkohlenwasserstoffe wie etwa 1,2-Aethylenchlorid  $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  mit Alkalipolysulfiden, insbesondere Natriumtetrasulfid  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , hochpolymere Verbindungen vom Typ  $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_x\text{-})_n$  bilden nach der allgemeinen Gleichung



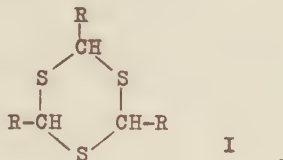
Solche Produkte finden unter dem Namen THIOKOLE als gummiähnliche Kunststoffe Verwendung <sup>1-14</sup>).

Im Rahmen vorliegender Arbeit sollten systematische Untersuchungen über diese Reaktion bifunktioneller Halogenkohlenwasserstoffe mit Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden angestellt werden. Der einfachste bifunktionelle Halogenkohlenwasserstoff ist das Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Es wurden daher zuerst die Reaktionen von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff bzw. Sulfiden und Polysulfiden untersucht. Methylenchlorid war bis jetzt nur im Gemisch mit Formaldehyd zu solchen Umsetzungen herangezogen worden <sup>15</sup>). Um den Einfluß von Substituenten zu ermitteln, wurden dann analoge Umsetzungen auch mit Benzalchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  und mit Äthylidenchlorid  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  durchgeführt. Aus aromatischen Polyhalogenkohlenwasserstoffen mit Halogenen in der Seitenkette waren schon früher kautschukartige, doch nicht näher beschriebene Massen erhalten worden <sup>16</sup>).

Die Reaktionen sollten nach der allgemeinen Gleichung erfolgen:



Im einfachsten Fall ( $x = 1$ ) müssten nach (1) Thioaldehyde  $R-CH=S$  entstehen. Thioaldehyde sind monomer nicht beständig<sup>17)</sup>. Sie polymerisieren sehr leicht. Als stabile Formen treten dabei hauptsächlich die trimeren Thioaldehyde, die 1,3,5-Trithiane (I) auf

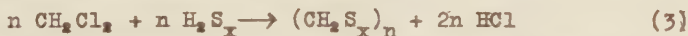


## 2. Reaktion von Methylenchlorid mit Sulfiden

### a. Allgemeines

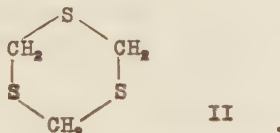
Die Untersuchungen über die Reaktionen von Methylenchlorid mit Sulfiden wurden schon an anderer Stelle<sup>18)</sup> ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse seien hier nochmals kurz zusammengefaßt.

Die Reaktionen von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoffen sollten nach einer allgemeinen Gleichung



erfolgen. Im einfachsten Fall ( $x = 1$ ) müßte danach also polymerer Thioformaldehyd entstehen.

Thioformaldehyd ist monomer nicht bekannt. Man kennt einen trimeren Thioformaldehyd, der auch als 1,3,5-Trithian (II) bezeichnet wird<sup>19)</sup>

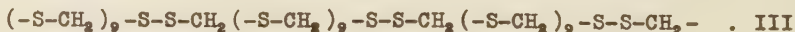


Er wurde bereits 1868 von A.W. von HOFMANN<sup>20, 21)</sup> aus Formalin und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure dargestellt<sup>22)</sup> und wird u.a. auch aus Formalin und Natriumthiosulfat durch An-

säuern erhalten <sup>23</sup>). Er kristallisiert gut, schmilzt bei 215°C und ist löslich u.a. in Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser <sup>19</sup>). Daneben werden noch verschiedene unlösliche, hochpolymere Thioformaldehyde beschrieben, die aus Urotropin bzw. Formalin und Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung gebildet werden <sup>24, 25</sup>).

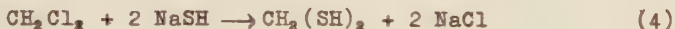
#### b. Reaktion von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff

Methylenchlorid und flüssiger Schwefelwasserstoff allein reagieren unter gemäßigten Bedingungen - bei Zimmertemperatur im Bombenrohr - nicht miteinander (Versuch 1). Auch Zusatz von Pyridin als Chlorwasserstoffacceptor bewirkt keine Reaktion (Versuch 2). Es findet lediglich eine Alkylierung des Pyridins statt (Versuch 3). Wird Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor eingesetzt, so findet eine Reaktion dann statt (Versuche 4-6), wenn die Reaktion im Bombenrohr in folgender Weise vorgenommen wird (Versuch 6): auf ein Gemisch von Triäthylamin und Methylenchlorid im Molverhältnis 2 : 1 wird ungefähr die stöchiometrische Menge Schwefelwasserstoff aufkondensiert und dann das verschlossene Rohr auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach drei Tagen ist der Inhalt des Rohres fast ganz zu einer festen weißen Masse erstarrt. Die so erhaltene Substanz wird mit Wasser ausgelaugt. Dabei erhält man in einer Ausbeute von rund 60 % ein weißes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das bei 185°C unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse ergab 72,16 % S, was einer Zusammensetzung ( $\text{CH}_2\text{S}_{1,1}$ ) entspricht (Versuch 7). Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff ließ sich kein Schwefel entfernen. Beim Behandeln mit Plumbitlösung erfolgt die für organische Disulfide charakteristische Bildung von  $\text{PbS}$ . Es handelt sich daher um einen polymeren Thioformaldehyd (III), bei dem durchschnittlich jede 10. Sulfidbrücke  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  durch eine Disulfidbrücke  $-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-$  ersetzt ist.



c. Reaktion von Methylenchlorid mit Alkalisulfiden bzw.  
Alkalihydrogensulfiden

Im Gegensatz zur Reaktion mit Schwefelwasserstoff erfolgt die Reaktion von Methylenchlorid mit Alkalihydrogensulfiden überraschenderweise sehr leicht. Erwärmt man z.B. Methylenchlorid mit einer wasserfreien alkoholischen Lösung von Natriumhydrogensulfid (Versuche 8/9), so erfolgt ziemlich schnell die Abscheidung eines dicken, weißen Breis. Entsprechend den Reaktionsgleichungen

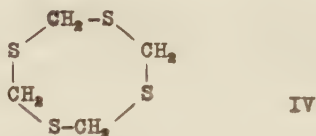


besteht er aus Polythioformaldehyd und Natriumchlorid. Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen im Vakuum (Versuch 10) erhält man ein unlösliches Pulver vom Zersetzungspunkt 220°C. Die Ausbeute beträgt 64 %. Die Analyse (Versuch 11) - 68,78 % S, berechnet für  $(\text{CH}_2\text{S})$  69,57 % S - ergibt, daß es sich um hochpolymeren Thioformaldehyd handelt, der mit den bisher beschriebenen Polythioformaldehyden identisch ist.

Wird an Stelle von Natriumhydrogensulfid in wasserfreiem Alkohol Kaliumhydrogensulfid eingesetzt, das durch Sättigen von alkoholischer Kalilauge mit Schwefelwasserstoff dargestellt wurde, also nicht wasserfrei ist, so wird neben dem polymeren auch noch der trimere Thioformaldehyd erhalten (Versuche 12-15).

Mit wässriger Natriumsulfidlösung reagiert Methylenchlorid in heterogener Phase auch bei starkem Rühren und mehrtägigem Erwärmen nicht (Versuch 16). Homogenisiert man jedoch das Reaktionsgemisch durch Zugabe von Aethanol, so scheidet sich beim Erwärmen allmählich der trimere Thioformaldehyd ab (Versuche 17 und 18). Bei Wahl eines optimalen Verhältnisses von Natriumsulfidlösung zu Aethanol (1 : 1) kann die Ausbeute auf 78 % gesteigert werden (Versuche 19/20). Dampft man aus der Lösung den Alkohol ab, so scheidet sich eine kleine Menge eines farblosen, schweren Oels aus, das nach einiger Zeit erstarrt (Versuch 21). Es wurden so farblose, wachsartige Kristalle erhalten, die bei 42-43°C schmelzen und in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Nach Analyse (68,25 % S) und Molekulargewichtsbestimmung

(181,2) ist dieses Produkt als tetramerer Thioformaldehyd anzusprechen (Versuch 22), eine Form des Thioformaldehyds, die bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist. Es ist ihm die Struktur eines 1,3,5,7-Tetrathiaoctans (IV), also eines Achtringes zuzuschreiben, die sich formal vom  $S_8$ -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier S-Atomen durch vier  $CH_2$ -Gruppen ableitet <sup>18,26</sup>).

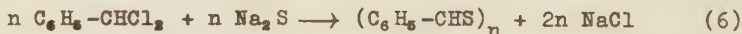


Auch in wässrigem Methanol reagiert Methylenchlorid mit Natriumsulfid. Man erhält dabei mit Ausbeuten von 26 % trimeren, von 6 % tetrameren und von 17 % polymeren Thioformaldehyd (Versuche 23-26).

### 3. Reaktion von Benzalchlorid mit Sulfiden

#### a. Allgemeines und Literatur

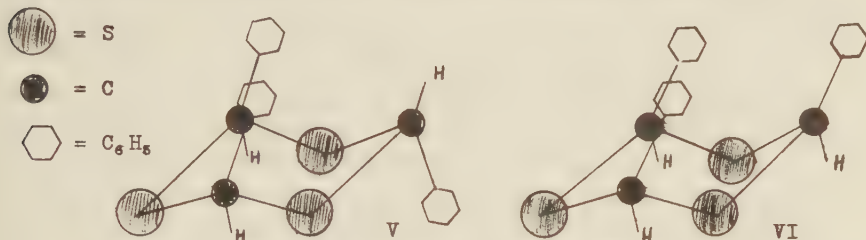
Gemäß der Reaktionsgleichung



sollte aus Benzalchlorid und Sulfid polymerer Thiobenzaldehyd entstehen.

Ein monomerer Thiobenzaldehyd ist gleich dem Thioformaldehyd nicht bekannt, dagegen werden trimere und polymere Thiobenzaldehyde beschrieben. Ein amorpher, polymerer Thiobenzaldehyd, der bei 83-85°C erweicht und sich bei 150°C zersetzt <sup>27</sup>), entsteht nach M. KLINGER <sup>28</sup>) aus Benzaldehyd und Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol. Seine Molekülgröße liegt nach E. BAUMANN und E. FROMM <sup>29</sup>) bei etwa 1200, es handelt sich demnach um ein dekameres Produkt. Vom trimeren Thiobenzaldehyd werden zwei isomere Formen beschrieben:  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd vom Fp. 167°C und  $\beta$ -Thiobenzaldehyd vom Fp. 225°C <sup>30</sup>). Sie bilden sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure <sup>31</sup>). Es handelt sich dabei um Konfigurations-

isomere. Im Analogie zu den Trithioacetaldehyden <sup>29, 30, 58-60</sup>) ist der  $\alpha$ -Form die trans- (V) und der  $\beta$ -Form die cis-Konfiguration (VI) zuzuordnen. Durch Behandeln mit Jod oder mit Säurechloriden lassen sich polymerer und  $\alpha$ -Thiobenzaldehyd in  $\beta$ -Thiobenzaldehyd überführen. Dieser ist also die stabilste Form.



Die Reaktionen von Benzalchlorid mit Alkalisulfiden wurden von H. KLINGER <sup>32</sup>), von E. FROMM und Ph. SCHMOLDT <sup>33</sup>) und von J.H. WOOD und R.W. BOST <sup>34</sup>) untersucht.

#### b. Reaktion von Benzalchlorid mit Kaliumhydrogensulfid

Nach H. KLINGER <sup>32</sup>) reagiert Benzalchlorid mit alkoholischer Kaliumhydrogensulfidlösung unter Bildung von Dibenzylidisulfid in folgender Weise:



Die Reaktion soll quantitativ verlaufen bei drei- bis vierstündigem Erhitzen von Benzalchlorid mit einem Ueberschuß von alkoholischer Kaliumhydrogensulfidlösung. Es erfolgt also eine CANNIZZARO-Reaktion des intermediär gebildeten monomeren Thioaldehyds, die jedoch zum Disulfid und nicht zum Mercaptan führt. KLINGER stützt seine Auffassung des Reaktionsverlaufs auf folgende Beobachtungen: er konnte das Dithiobenzoat in Form des Bleislazes isolieren und identifizieren. Ferner löst sich

$\alpha$ -Thiobenzaldehyd ( $C_6H_5CHS$ )<sub>2</sub> in heißer alkoholischer Kaliumhydrogensulfidlösung allmählich auf und man erhält reines Dibenzyldisulfid.

Von E. FROMM und Ph. SCHMOLDT <sup>33)</sup> wird diese Reaktionsfolge bestritten. Nach ihren Angaben verläuft die Reaktion nach der Bruttogleichung



Es erfolgt danach also nur Reduktion des wohl auch hier primär gebildeten Thioaldehyds. Die Autoren konnten kein Dithiobenzoat finden; sie schreiben dessen Bildung bei KLINGER der Verunreinigung des von ihm verwendeten Benzalchlorids mit Benzotrichlorid  $C_6H_5CCl_3$  zu. Die Ausbeute an Dibenzyldisulfid betrug bei FROMM über 90 % nach Gleichung (10), also wesentlich mehr, als nach Gleichung (9) gebildet werden kann.

Unsere eigenen Untersuchungen bestätigten im wesentlichen die Auffassung von E. FROMM und Ph. SCHMOLDT, doch konnte als Nebenreaktion auch die von H. KLINGER angenommene CANNIZZARO-Reaktion beobachtet werden.

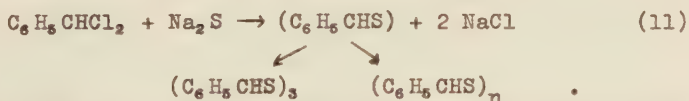
Eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so daß eine 3-molare Lösung von Kaliumhydrogensulfid erhalten wurde. Die Lösung wurde nun mit Benzalchlorid umgesetzt im Molverhältnis  $C_6H_5CHCl_2 : KSH$  etwa 3 : 7, also entsprechend Gleichung (9). Nach Gleichung (10) ist dabei das Hydrogensulfid in 20-proz. Ueberschuß vorhanden. Bei mehrstündigem Erwärmen am Rückfluß schied sich allmählich ein weißer Niederschlag ab, während sich die Lösung rot färbte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser behandelt (Versuch 27). Das Kaliumchlorid ging in Lösung und es blieb ein weißer Rückstand, der nach Umkristallisation aus Alkohol durch Schmelzpunkt ( $70^\circ C$ ), Molekulargewicht (250,9) und Analyse (26,52 % S) als Dibenzyldisulfid <sup>34)</sup>  $C_6H_5-CH_2-S-S-CH_2-C_6H_5$  identifiziert wurde (Pp.  $71-72^\circ C$ ,  $M_{\text{ber.}}$  246,40,  $S_{\text{ber.}}$  26,03 %) (Versuch 28). Das rote Filtrat wurde mit viel Wasser versetzt; es fiel noch etwas feste Substanz aus, die sich ebenfalls als Dibenzyldisulfid erwies. Die Gesamtausbeute betrug 72,7 % nach Gleichung (10), bezogen auf das eingesetzte Benzalchlorid. Nach Gleichung (9) würde die Ausbeute dagegen 109,1 % betragen. In einem Parallel-

versuch (Versuch 29) wurde in den vereinigten Filtraten die gebildete Menge Chlorid bestimmt. Es ergab sich daraus ein Umsatz von 85,5 % der eingesetzten Menge Benzalchlorid, so daß sich also die Ausbeute an Dibenzylidisulfid auf 85,0 % nach Gleichung (10) erhöht, bezogen auf das umgesetzte Benzalchlorid. Aus dem Filtrat konnte mit Bleiacetat wohl etwas Bleidithiobenzoat  $(C_6H_5CSS)_2Pb$  gefällt werden. Es waren jedoch nur 11 % der nach Gleichung (9) zu erwartenden Menge. Eine Abscheidung von Schwefel, wie sie nach Gleichung (10) auftreten sollte, wurde nicht beobachtet. Der gebildete Schwefel wird wohl von überschüssigem Sulfid als Polysulfid aufgenommen.

Nach diesen Ergebnissen verläuft die Reaktion hauptsächlich nach dem von E. FROMM angegebenen Schema. Der von H. KLINGER angegebene Reaktionsablauf tritt nur in geringem Maße als Nebenreaktion auf. Hauptreaktion ist also die Reduktion, während die CANNIZZARO-Reaktion nur eine Nebenreaktion darstellt.

### c. Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumsulfid

Von E. FROMM und Ph. SCHMOLDT <sup>33)</sup> wurde Benzalchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid umgesetzt. Nach ihren Angaben erhielten sie dabei  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd und polymeren Thiobenzaldehyd gemäß der Gleichung



Als Nebenprodukte entstehen Benzylmercaptan, Benzylidithiobenzoat und Dibenzylidisulfid.

Es wurde nun eine entsprechende Umsetzung auf folgende Weise vorgenommen (Versuch 30): kristallisiertes Natriumsulfid wurde im Kristallwasser geschmolzen. Diese Lösung wurde mit Methanol verdünnt und die äquivalente Menge Benzalchlorid zugetropft und erwärmt. Es schied sich ein weißer Niederschlag ab, der hauptsächlich aus Natriumchlorid bestand; die überstehende Lösung war rot gefärbt. Es wurde nun mit viel Wasser versetzt; das Kochsalz löste sich auf und ein weißes, salbenartiges Produkt

blieb zurück. Es konnte mit Alkohol in zwei Komponenten getrennt werden. Der leichtlösliche Anteil machte die Hauptmenge aus und wurde durch Schmelzpunkt ( $68^{\circ}\text{C}$ ), Analyse (26,72 % S) und Molekulargewicht (249,7) als Dibenzylidisulfid <sup>35)</sup> ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ )<sub>2</sub> identifiziert (Versuch 31). Die schwerlösliche Substanz machte nur einen Bruchteil des Dibenzylidisulfids aus. Sie schmilzt bei  $224^{\circ}\text{C}$  und enthält 26,61 % Schwefel; das Molekulargewicht ist 370,3. Es handelt sich demnach also um  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd <sup>30)</sup> - Fp.  $225^{\circ}\text{C}$ , S<sub>ber.</sub> 26,24 %, MG<sub>ber.</sub> 366,52 (Versuch 32).

Es erfolgt also auch hier die Reduktion zu Dibenzylidisulfid als Hauptreaktion.

Die Ergebnisse dieser Umsetzung stimmen auch mit den Beobachtungen von J.H. WOOD und R.W. BOST <sup>34)</sup> überein. Diese Autoren fanden bei einer entsprechenden Umsetzung von Benzalchlorid die selben Reaktionsprodukte. Auch sie fanden keinen polymeren Thiobenzaldehyd.

#### d. Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumhydrogensulfid

J.H. WOOD und R.W. BOST <sup>34)</sup> setzten Benzalchlorid in wasserfreiem Medium mit Natriumsulfid in Alkohol um. Im Gegensatz dazu wurde Benzalchlorid mit wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in Aethanol umgesetzt. Zu diesem Zweck wurde durch Sättigen einer Natriumäthylatlösung in Aethanol mit Schwefelwasserstoff eine 1,35-molare Lösung von Natriumhydrogensulfid bereitet. Sie wurde im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 mit Benzalchlorid versetzt und am Rückfluß erhitzt (Versuch 33). Es schied sich Kochsalz aus. Die Mischung wurde dann mit viel Wasser versetzt, wobei das Kochsalz in Lösung ging und sich ein rötliches Oel abschied, das fettig erstarrte. Zur Entfernung von unumgesetztem Benzalchlorid wurde mit Wasserdampf behandelt. Dabei destillierten auch geringe Mengen Benzylmercaptan (am Geruch erkannt) mit über. Zurück blieb ein rotes Oel, das nach einiger Zeit unter Farbaufhellung schmierig erstarrte. Nach Abpressen auf einem Tonteller konnte ein fast weißes Produkt vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}\text{C}$  mit 25,51 % Schwefel und einem Molekulargewicht von 248,5 erhalten werden. Es ist dies also wieder Dibenzylidisulfid

(Versuch 34). Durch Absaugen des schmierigen Produkts auf einer Fritte wurde neben dem Dibenzylidisulfid ein rotes Oel erhalten, das am Hochvakuum nicht destilliert werden konnte. Es zersetzte sich über 220°C. Erst nach wochenlangem Stehen kristallisierte das Oel zu feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 38-43°C. Die Analysen ergaben folgende Werte: 60,02 % C, 5,15 % H, 33,75 % S, Molekulargewicht 263,1 (Versuch 35). Demnach ist die Substanz Dibenzyltrisulfid <sup>36</sup>)  $C_6H_5-CH_2-S-S-S-CH_2-C_6H_5$  (60,40 % C, 5,02 % H, 34,58 % S, MG 278,46, Fp. 49°C). Aus der alkoholischen Lösung erhält man mit Silbernitrat einen Niederschlag mit dem Zersetzungspunkt 94°C, der sich am Licht dunkelfärbt, wie es für ein Dibenzyltrisulfid-Silbernitrat-Addukt beschrieben ist <sup>37</sup>).

#### e. Zusammenfassung

Die Reaktionen zwischen Benzalchlorid und Alkalisulfiden sind also nicht so eindeutig wie die entsprechenden Reaktionen mit Methylenchlorid. Es wird wohl Thiobenzaldehyd gebildet und zwar  $\beta$ -Thiobenzaldehyd. Hauptsächlich erfolgt jedoch eine Reduktion zu Dibenzylidisulfid. In geringem Maße tritt daneben eine CANNIZZARO-Reaktion auf, die zu Dibenzylidisulfid und Dithiobenzoat führt.

Der erste Schritt der Reaktion ist wohl in jedem Fall eine intermediäre Bildung von monomerem Thiobenzaldehyd bzw. Benzal-dithiol:



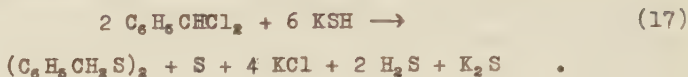
Nun erfolgt in Hauptreaktion eine Reduktion durch Hydrogensulfid zu Benzylmercaptid:



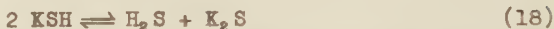
Schwefel in alkalischer Lösung kann oxydierend wirken und so das sehr oxydationsempfindliche Mercaptid zum Disulfid oxydieren:



Das ergibt insgesamt die folgende Bruttogleichung



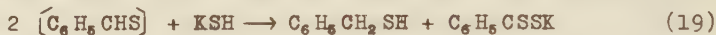
Da das Gleichgewicht



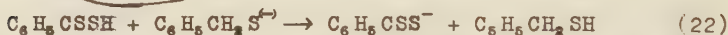
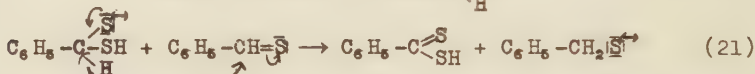
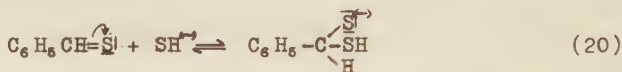
weitgehend auf der linken Seite liegt, ergibt sich hieraus die Gleichung (10) nach E. FROMM



In geringem Maße erfolgt daneben eine CANNIZZARO-Reaktion



nach folgendem Mechanismus:



Das so gebildete Mercaptan wird nun wie oben zum Disulfid oxydiert.

Arbeitet man in wasserfreiem Milieu mit Natriumhydrogensulfid, so wird neben dem Dibenzylidisulfid auch noch das Dibenzyltrisulfid gebildet. Dessen Bildung läßt sich wohl so erklären, daß das zuerst gebildete Disulfid durch das stark nucleophile  $\text{SH}^-$ -Ion gespalten wird:

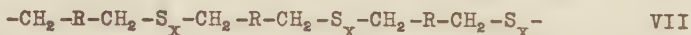


worauf durch Oxydation eine Vereinigung der Bruchstücke erfolgt. Das dabei ebenfalls zu erwartende Tetrasulfid wird deshalb nicht im Reaktionsgemisch gefunden, weil Tetrasulfide durch Alkalien sehr leicht gespalten werden.

#### 4. Reaktion von Methylenchlorid mit Polysulfiden

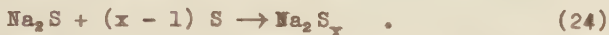
##### a. Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumpolysulfiden

Wie schon erwähnt, reagieren Dihalogenide  $X-CH_2-R-CH_2-X$  mit Alkalipolysulfiden zu linearpolymeren Produkten (VII).



Entsprechende Umsetzungen wurden nun auch mit Methylenchlorid durchgeführt. Zur Ausführung der Reaktionen wurde das folgende Verfahren als am geeignetsten aufgefunden<sup>18)</sup>.

Natriumpolysulfide lassen sich sehr einfach durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in in seinem Kristallwasser geschmolzenem Natriumsulfid  $Na_2S \cdot 9H_2O$  erhalten<sup>38, 39)</sup>:



Die so erhaltenen Polysulfide wurden in Methanol aufgenommen. Es wurde Methylenchlorid im stöchiometrischen Verhältnis zugegeben, gemäß der Gleichung



und dann auf 40-50°C erwärmt. Dabei schieden sich unlösliche Produkte ab, zusammen mit etwas Schwefel und Natriumchlorid. Der Schwefel wurde mit Schwefelkohlenstoff gelöst. Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser erfolgte die Reinigung von eingeschlossenem Sulfid und Kochsalz. Die Trocknung erfolgte bei 100-110°C. Die Umsetzung wurde für  $x = 2 - 8$  durchgeführt. Die Ausbeuten betrugen zwischen 55 und 85 % (Versuche 36-42).

##### b. Eigenschaften und Beschreibung der Produkte

Die so erhaltenen Produkte sind unlösliche, amorphe Stoffe, die gegen verdünnte Säuren und Laugen beständig sind. Sie werden von konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure oder konzentrierten Laugen erst beim Erwärmen merklich angegriffen. Mit Ausnahme des Disulfids, das ein graues Pulver darstellt, sind es

mehr oder weniger zähe, plastische, grüne Massen. Bei starkem Abkühlen erstarren sie glasig, so daß sie pulverisiert werden können und dann durch Auslaugen mit Wasser gereinigt werden können. Beim Erwärmen nehmen sie die alte Beschaffenheit wieder an. Beim Erwärmen auf 100-110°C werden sie sehr weich und klebrig, es lassen sich dann lange Fäden ziehen. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung. Zersetzungsprodukte bei trockenem Erhitzen im Stickstoffstrom (Versuch 45) sind Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kohlenstoff. Die Produkte sind unlöslich in allen Lösungsmitteln. Mit Schwefelkohlenstoff erfolgt bei einigen Quellung. Beim Erwärmen oder längeren Stehenlassen mit basischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Pyridin erfolgt Lösung unter Zersetzung. Die Analysenwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Unter Berücksichtigung des Aschegehalts - unverbrennbare Rückstände = anorganische Verunreinigungen (NaCl) - erhält man nahezu theoretische Werte (Versuche 43/44).

| Substanz                | ermittelter S-Gehalt | Aschegehalt | korrigierter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|-------------------------|----------------------|-------------|-----------------------|------------------------|
| $\text{CH}_2\text{S}_2$ | 81,68 %              | 0,34 %      | 81,96 %               | 82,06 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_3$ | 86,04 %              | 2,22 %      | 87,79 %               | 87,28 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_4$ | 89,65 %              | 1,01 %      | 90,56 %               | 90,14 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_5$ | 90,95 %              | 1,04 %      | 91,90 %               | 91,95 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_6$ | 92,32 %              | 1,13 %      | 93,38 %               | 93,21 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_7$ | 91,79 %              | 2,43 %      | 94,29 %               | 94,12 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_8$ | 93,92 %              | 1,10 %      | 94,96 %               | 94,82 %                |

Tabelle 1 : Analysenwerte der Methylenpolysulfide.

Die Produkte werden im folgenden etwas näher beschrieben:

$(\text{CH}_2\text{S}_2)_n$  : ein grauweißes, unlösliches Pulver, das bei 105 bis 110°C erweicht, bei 140°C Schwefelwasserstoff abspaltet und bei höheren Temperaturen unter Bildung von elementarem Schwefel und Kohlenstoff zerfällt.

$(\text{CH}_2\text{S}_3)_n$  : eine gelbgrüne, zähe Masse vom spezifischen Gewicht 2,91 g/ccm, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei 200°C unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kohlenstoff zerfällt.

$(\text{CH}_2\text{S}_4)_n$  : wieder eine gelbgrüne, zähe Masse vom spezifischen Gewicht 2,23 g/ccm, die noch etwas plastischer als das Trisulfid ist, diesem aber sonst in ihren Eigenschaften gleicht.

$(\text{CH}_2\text{S}_5)_n$  : ein klebriges, gelbgrünes Produkt vom spezifischen Gewicht 2,35 g/ccm, das sich bereits in der Kälte wie eine hochviskose Flüssigkeit verhält und bei höheren Temperaturen ebenfalls zerfällt.

$(\text{CH}_2\text{S}_6)_n$  : eine gelbgrüne, gummiartige Substanz vom spezifischen Gewicht 2,27 g/ccm, die in ihren Eigenschaften dem Methylpentasulfid entspricht.

$(\text{CH}_2\text{S}_7)_n$  : eine gelbgrüne, zähe Substanz vom spezifischen Gewicht 2,30 g/ccm, die erheblich spröder als die vorhergehenden Produkte ist und in der Kälte nicht mehr fließt.

$(\text{CH}_2\text{S}_8)_n$  : eine gelbgrüne, bereits ziemlich spröde Substanz vom spezifischen Gewicht 2,19 g/ccm, die beim Erwärmen weich wird und oberhalb 150°C allmählich zerfällt.

Bei längerem Aufbewahren an der Luft - einige Monate - werden alle Produkte zäher und spröder. Vermutlich erfolgt durch Oxydation Kettenverlängerung: die Kettenenden werden vermutlich von -SH-Gruppen gebildet; deren Oxydation zu -SS-Gruppen bewirkt dann die Kettenverlängerung.

## 5. Reaktion von Benzalchlorid mit Polysulfiden

### a. Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden

In analoger Weise, wie es beim Methylenchlorid beschrieben wurde, wurde auch Benzalchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  mit Natriumpolysulfidlösungen zur Reaktion gebracht (Versuche 47-53).

Es wurden also wieder methanolische Natriumpolysulfidlösungen bereitet nach



und im stöchiometrischen Verhältnis mit Benzalchlorid drei bis

vier Stunden am Rückfluß erhitzt. Es schieden sich dabei in Ausbeuten von 78 - 96 % unlösliche Produkte ab. Die Produkte wurden mit Wasser mehrmals ausgekocht und bei 100°C getrocknet. Die Umsetzung wurde wieder für  $x = 2 - 8$  durchgeführt, gemäß der Gleichung



### b. Eigenschaften und Beschreibung der Produkte

Man erhielt auf diese Weise hell- bis dunkelrote, zähe, klebrige Massen, die den Methylenpolysulfiden in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind. Die Analysen ergaben die in Tabelle 2 angeführten Werte (Versuch 54).

| Substanz                                                                                             | ermittelter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------|
|  -CHS <sub>2</sub>  | 42,82 %              | 41,58 %                |
|  -CHS <sub>3</sub>  | 53,73 %              | 51,63 %                |
|  -CHS <sub>4</sub>  | 63,21 %              | 58,72 %                |
|  -CHS <sub>5</sub>  | 65,74 %              | 64,00 %                |
|  -CHS <sub>6</sub>  | 71,59 %              | 68,09 %                |
|  -CHS <sub>7</sub>  | 74,32 %              | 71,35 %                |
|  -CHS <sub>8</sub> | 76,14 %              | 74,00 %                |

Tabelle 2 : Analysenwerte der Benzalpolysulfide (Versuch 54).

Die Produkte enthalten also noch Schwefel über den theoretischen Wert hinaus. Sie wurden daher einer Reinigung unterworfen, um eventuell vorhandenen, nichtgebundenen, elementaren Schwefel zu entfernen. Die Substanzen wurden in Schwefelkohlenstoff, in dem sie im Gegensatz zu den Methylenpolysulfiden löslich sind, gelöst und diese Lösungen dann mit Ammonsulfidlösung geschüttelt. Der elementare Schwefel wird dabei vom Ammonsulfid aufgenommen. Nach Wegdampfen des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum erhält man die Benzalpolysulfide als zähe, mehr oder weniger stark rot gefärbte Oele zurück. Noch anhaftendes, nicht umgesetztes Benzal-

chlorid wird durch Behandeln mit Wasserdampf entfernt (Versuch 55). Die Analysen ergaben nun die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte (Versuch 56). Die Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen der Analysenmethoden mit den theoretischen Werten überein.

| Substanz                            | ermittelter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|-------------------------------------|----------------------|------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_2$ | 42,51 %              | 41,58 %                |
| $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CHS}_3$ | 52,44 %              | 51,63 %                |
| $\text{C}_6\text{H}_3\text{-CHS}_4$ | 60,58 %              | 58,72 %                |
| $\text{C}_6\text{H}_2\text{-CHS}_5$ | 64,04 %              | 64,00 %                |
| $\text{C}_6\text{H}\text{-CHS}_6$   | 68,74 %              | 68,09 %                |
| $\text{C}_6\text{H}_2\text{-CHS}_7$ | 72,27 %              | 71,35 %                |
| $\text{C}_6\text{H}\text{-CHS}_8$   | 74,48 %              | 74,00 %                |

**Tabelle 3** : Analysenwerte der Benzalpolysulfide nach Reinigung (Versuch 56).

Die gereinigten Benzalpolysulfide sind geleeartige Substanzen, die im Laufe der Zeit zäher und spröder und undurchsichtig werden, so daß man plastische Massen erhält. Sie sind mehr oder weniger stark rot gefärbt; die Farbe nimmt dabei mit steigendem Schwefelgehalt hellere Töne an und wird etwas gelblich. In den chemischen Eigenschaften entsprechen die Produkte den Methylenpolysulfiden weitgehend. Im Gegensatz zu diesen sind sie jedoch alle im Schwefelkohlenstoff verhältnismäßig gut löslich und in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid ein wenig löslich. Bei starkem Abkühlen erstarren sie glasig und werden äußerst spröde. Beim Erwärmen werden sie schon bei 70 bis 100°C dünnflüssig. Zersetzung erfolgt oberhalb 130°C (auch im Hochvakuum). Als Zersetzungsprodukte treten Schwefel und Stilben auf, bei höheren Temperaturen auch Schwefelwasserstoff und Kohlenstoff.

Im folgenden werden diese Produkte etwas näher charakterisiert:

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_2)_n$  : eine dunkelrote, zähflüssige Masse vom spezifischen Gewicht 2,62 g/cm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_3)_n$  : eine zähe, rote, klebrige Masse vom spezifischen Gewicht 3,52 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_4)_n$  : eine rotbraune, zähflüssige Masse vom spezifischen Gewicht 3,23 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_5)_n$  : eine rote, zähe Masse vom spezifischen Gewicht 2,39 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_6)_n$  : eine gelbrote, zähe, plastische Masse vom spezifischen Gewicht 2,37 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_7)_n$  : eine hellrote, zähe Masse vom spezifischen Gewicht 2,51 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_8)_n$  : eine gelbrote, zähe Masse, die bei längerem Stehen sehr spröde wird, sich jedoch leicht kneten läßt. Spezifisches Gewicht 2,44 g/ccm.

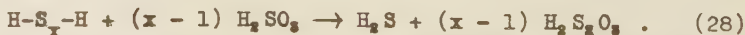
Mit zunehmendem Schwefelgehalt werden die Substanzen spröder, doch sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt wie bei den Methylpolysulfiden. Geringe Mengen enthaltenes Benzalchlorid, das sich nur sehr schwer entfernen läßt, wirken als Weichmacher. Unterwirft man die Produkte einer mehrstündigen Behandlung mit Wasserdampf, so daß das wasserdampf-flüchtige Benzalchlorid entfernt wird, so erhält man glasig erstarrende, spröde Produkte.

## 6. Sulfitabbau der Methyl- und Benzalpolysulfide

Nach M. SCHMIDT und G. TALSKY <sup>40)</sup> kann durch Sulfitabbau die Kettenlänge der Schwefelketten von Verbindungen wie etwa den Sulfanen bestimmt werden:



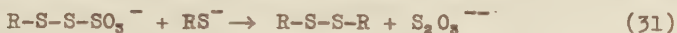
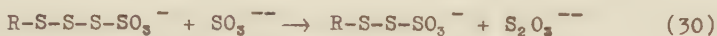
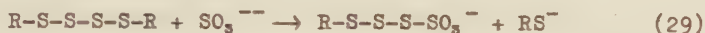
oder allgemein



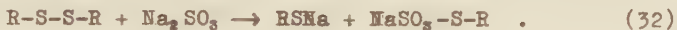
Sulfid und Thiosulfat werden getrennt bestimmt. Sulfid wird als

Cadmiumsulfid abgetrennt und jodometrisch durch Zugabe zu überschüssiger saurer Jodlösung bestimmt. Thiosulfat wird im Filtrat direkt mit Jod titriert, nachdem überschüssiges Sulfid durch Formalin gebunden ist.

Auch organische Polysulfide werden durch Sulfid abgebaut. So erfolgt nach O. FOSS <sup>41)</sup>:



Nach A. SCHOEBERL et al. <sup>42, 43)</sup> werden auch Disulfide durch Sulfid gespalten:



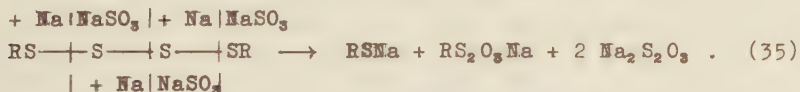
Insgesamt ergibt sich somit:



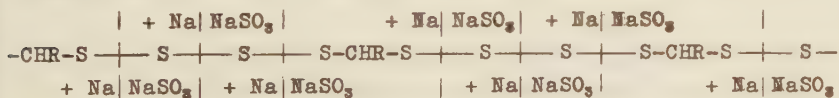
oder allgemein



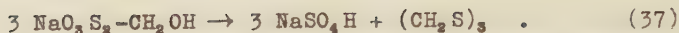
Der ganze Vorgang läßt sich nach M. SCHMIDT <sup>44)</sup> auch als Verseifung durch das stark nucleophile Sulfidion formulieren:



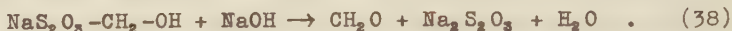
Überträgt man diese Vorstellungen auf die Methylen- bzw. Benzalpolysulfide, so ergibt sich das folgende Bild:



Die Verbindung  $NaS-CH_2-S_2O_3Na$  ist das Natriumsalz des Thioanalogons der Formaldehyd-Thioschwefelsäure  $HO-CH_2-S_2O_3H$ . Formaldehyd-Thioschwefelsäure wurde von O. SCHMIDT <sup>45)</sup> in saurer Lösung aus Natriumthiosulfat, Formaldehyd und Salzsäure erhalten. Sie ist nicht beständig; bei langem Stehen oder Kochen scheidet sie Trithion ab <sup>46, 47)</sup>, nach der Gleichung



Im alkalischen Milieu erfolgt dagegen ein anderer Zerfall <sup>45)</sup>:



Für die obige Verbindung  $\text{NaS-CHR-S}_2\text{O}_3\text{Na}$  läßt sich ein analoger Zerfall annehmen:



bzw., da NaOH im Ueberschuß vorhanden ist,



Somit ergibt sich



oder allgemein



Es folgt hieraus

$$x = \frac{\text{Mol Thiosulfat}}{\text{Mol Sulfid}} + 1 \quad .$$

Da für die Titration von einem Mol Cadmiumsulfid nach



zwei Äquivalente Jod, für die Titration von einem Mol Thiosulfat nach



aber nur ein Äquivalent Jod verbraucht wird, folgt aus dem Verhältnis von Jodverbrauch für Thiosulfat zu Jodverbrauch für Sulfid die Länge  $x$  der Schwefelkette nach

$$x = \frac{2 \cdot (\text{ml J}_{\text{Thiosulfat}})}{(\text{ml J}_{\text{Sulfid}})} + 1 \quad .$$

Der Sulfitabbau wurde durchgeführt, in dem die Substanzen unter Zusatz von Aceton mit 10-proz. Sulfitlösung, die etwa 2 % Natriumhydroxyd enthielt, mehrere Stunden gekocht wurden. Das Sulfid wurde als Cadmiumsulfid abgetrennt und dann bestimmt, in

dem der abfiltrierte Niederschlag mit Filter zu überschüssiger saurer Jodlösung gegeben wurde und der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert wurde. Das entstandene Thiosulfat wurde nach Zusatz von Formalin zur Bindung des überschüssigen Sulfits und Ansäuern mit Essigsäure direkt im Filtrat mit Jod titriert. Aus den erhaltenen Werten wurde  $x$  berechnet. Die Ergebnisse zeigen die Tabellen 4 und 5. Es werden die theoretischen Werte weitgehend bestätigt und somit die Kettenstrukturen der Polysulfide wahrscheinlich gemacht. Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob wirklich Ketten von Schwefelatomen mit einheitlicher Länge vorliegen, oder ob nicht, wie ja auch in den Natriumpolysulfidlösungen, Gemische mit verschiedener Kettenlänge vorliegen, so daß die ermittelten Werte Durchschnittswerte darstellen, was ziemlich wahrscheinlich ist (36-40).

| Substanz                | $x_{\text{theor.}}$ | $x_{\text{erh.}}$ |
|-------------------------|---------------------|-------------------|
| $\text{CH}_2\text{S}_2$ | 2                   | 2,01              |
| $\text{CH}_2\text{S}_3$ | 3                   | 2,91              |
| $\text{CH}_2\text{S}_4$ | 4                   | 3,93              |
| $\text{CH}_2\text{S}_5$ | 5                   | 4,97              |
| $\text{CH}_2\text{S}_6$ | 6                   | 5,95              |
| $\text{CH}_2\text{S}_7$ | 7                   | 7,06              |
| $\text{CH}_2\text{S}_8$ | 8                   | 7,93              |

Tabelle 4: Ergebnisse des Sulfitabbaus der Methylenpolysulfide (Versuch 58).

| Substanz                                                                                            | $x_{\text{theor.}}$ | $x_{\text{erh.}}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|
|  -CHS <sub>2</sub> | 2                   | 1,96              |
|  -CHS <sub>3</sub> | 3                   | 3,03              |
|  -CHS <sub>4</sub> | 4                   | 4,02              |
|  -CHS <sub>5</sub> | 5                   | 4,98              |
|  -CHS <sub>6</sub> | 6                   | 6,00              |
|  -CHS <sub>7</sub> | 7                   | 6,99              |
|  -CHS <sub>8</sub> | 8                   | 8,01              |

Tabelle 5: Ergebnisse des Sulfitabbaus der Benzalpolysulfide (Versuch 59).

## 7. Viskositätsmessung von Benzalpolysulfidlösungen

### Versuch zur Bestimmung der Molekülgröße

Ueber die Molekülgröße der Methylenpolysulfide kann wegen ihrer Unlöslichkeit keine Aussage gemacht werden. Die Benzalpolysulfide sind dagegen etwas löslich; es wurde daher versucht, ihr Molekulargewicht zu bestimmen. Die Löslichkeit ist verhältnismäßig gut in Schwefelkohlenstoff; eine geringe Löslichkeit besteht in Benzol, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff. Die ebul-

lioskopischen bzw. kryoskopischen Konstanten dieser Lösungsmittel sind aber zu klein, um bei den hohen Molekulargewichten meßbare Temperaturänderungen der Fixpunkte zu erhalten. Ein Lösungsmittel mit hoher kryoskopischer Konstante ist Cyclohexan -  $K = 20,2$ . Die Löslichkeit in Cyclohexan ist aber sehr klein; so lösten sich in 27,02 g Cyclohexan nur 51,6 mg Benzaldisulfid  $(C_6H_5CHS_2)_n$  und es ergab sich eine Depression von nur  $0,005^\circ C$ . Dies würde einem Molekulargewicht von 7715 entsprechen (Versuch 60). Da das Molekulargewicht der monomeren Einheit 154,25 ist, ergibt sich, daß ein Makromolekül vorliegt, das aus durchschnittlich 50 Grundmolekeln aufgebaut ist. Diese Bestimmung ist allerdings nicht sehr genau, da ja die ermittelte Depression nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,001^\circ C = \pm 20\%$  höchstens abgelesen werden kann. Bei den höheren Benzalpolysulfiden ist die Löslichkeit in Cyclohexan noch geringer, so daß dieses Verfahren hier nicht mehr angewendet werden kann.

Nach H. STAUDINGER <sup>48)</sup> besteht bei kolloiden Lösungen von makromolekularen Linearpolymeren eine Abhängigkeit der Viskosität solcher Lösungen vom Molekulargewicht bzw. vom Polymerisationsgrad:

$$Z = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M = K_m \cdot P \cdot M_g$$

Es bedeutet:

$\eta_{sp}$  die spezifische Viskosität -  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ ,

$\eta_r$  die relative Viskosität

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{Lösung}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}} \approx \frac{\nu_{\text{Lösung}}}{\nu_{\text{Lösungsmittel}}}$$

Z wird als Viskositätszahl oder Grenzviskosität bezeichnet,

c ist die Konzentration; sie wird in Grundmol/l angegeben, wobei ein Grundmol das Molekulargewicht der monomeren Einheit in g darstellt ( $= M_g$ ),

P ist der Polymerisationsgrad,

$K_m$  ist eine Konstante, die für jede polymerhomologe Reihe charakteristisch ist. Sie muß experimentell ermittelt werden und ist vom Lösungsmittel abhängig. Ihre Bestimmung erfolgt durch Messung der Viskosität von Lösungen solcher Glieder der Reihe,

deren Molekulargewicht auf eine andere Art bestimmt werden kann.

Es wurden also die Viskositäten von Lösungen der Benzalpolysulfide in Schwefelkohlenstoff gemessen (Versuch 61). Die Messung erfolgte in einem Viskosimeter nach W. OSTWALD. Die Grenzviskositäten wurden graphisch ermittelt, in dem bei verschiedenen Konzentrationen gemessen wurde und dann  $\eta_{sp}/c$  gegen  $\eta_{sp}$  aufgetragen wurde. Die Konstante  $K_{\eta}$  wurde erhalten durch Vergleich der obigen kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung beim Disulfid mit der viskosimetrischen Bestimmung. Es wurde angenommen, daß die so ermittelte Konstante für alle Benzalpolysulfide gültig ist. Für  $(C_6H_5CHS_2)_n$  ergab sich  $Z = 0,505$ . Da das Molekulargewicht zu 7715 ermittelt worden war, erhält man hieraus

$$\underline{\underline{K_{\eta} = 0,65 \cdot 10^{-4} \quad .}}$$

Die Konstante liegt in der selben Größenordnung wie die von H. STAUDINGER u.a. <sup>49)</sup> ermittelten Konstanten von anderen Polymeren, z.B. :

|                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| Pölystyrol in Toluol    | $0,46 \cdot 10^{-4}$ , |
| $(CH_2O)_n$ in Formamid | $0,8 \cdot 10^{-4}$ ,  |
| Paraffin in Tetralin    | $0,8 \cdot 10^{-4}$ ,  |
| Polystyrol in Tetralin  | $1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  |
| Polypren in Tetralin    | $3 \cdot 10^{-4}$ .    |

Die für die Benzalpolysulfide ermittelten Daten zeigt die Tabelle 6. Es zeigt sich, daß der Polymerisationsgrad bei allen Benzalpolysulfiden in der gleichen Größenordnung liegt, zwischen 50 und 60. Die Molekulargewichte liegen danach zwischen 7700 und 17000.

| Substanz                                                                                              | Z     | M     | $M_g$  | P  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|----|
|  -CHS <sub>2</sub> | 0,505 | 7715  | 154,25 | 50 |
|  -CHS <sub>3</sub> | 0,657 | 10080 | 186,32 | 54 |
|  -CHS <sub>4</sub> | 0,854 | 13050 | 218,38 | 60 |
|  -CHS <sub>5</sub> | 0,851 | 13000 | 250,45 | 52 |
|  -CHS <sub>6</sub> | 1,065 | 16400 | 282,51 | 58 |
|  -CHS <sub>7</sub> | 1,065 | 16400 | 314,58 | 52 |
|  -CHS <sub>8</sub> | 1,115 | 17000 | 346,65 | 43 |

Tabelle 6: Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Benzalpolysulfid-Schwefelkohlenstofflösungen.

Nach H. PIKENTSCHER <sup>50)</sup> gilt für die Viskosität von Lösungen hochpolymerer Verbindungen die folgende Abhängigkeit von der Konzentration

$$\log \eta_r = \left\langle \frac{75 \cdot K^2}{1 + 1,5 \cdot K \cdot c} + K \right\rangle \cdot c, \quad (c = \text{g/100 ml})$$

wobei K eine Konstante ist, die für den Polymerisationsgrad charakteristisch ist. Technische Polymerisate sind oft durch diesen "K-Wert", der auch als "Eigenviskosität" bezeichnet wird, charakterisiert. Bei Kohlenwasserstoffen entspricht z.B. ein "K-Wert" von 0,1 einem Molekulargewicht von 200000-300000, ein solcher von 0,05 einem Molekulargewicht von 30000-100000 <sup>51)</sup>. Die Ermittlung des "K-Werts" kann durch Kombination von Zeichnung und Rechnung erfolgen.

Aus 
$$\log \eta_r = \frac{75 \cdot K^2}{1 + 1,5 \cdot K \cdot c} \cdot c + K \cdot c$$

folgt 
$$\frac{d \log \eta_r}{dc} = \frac{75 \cdot K^2}{(1 + 1,5 \cdot K \cdot c)^2} + K$$

Für  $c = 0$  ergibt sich

$$\frac{d \log \eta_r}{dc} = 75 \cdot K^2 + K = \text{tg } \alpha$$

$\text{tg } \alpha$  ist die Neigung der Kurve  $\log \eta_r = f(c)$  im Schnittpunkt mit der Ordinate und wird zeichnerisch ermittelt. Es ergibt sich dann

$$K = \frac{-1 + \sqrt{1 + 300 \cdot \text{tg } \alpha}}{150}$$

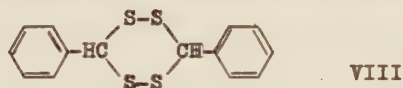
| Substanz                                | tg $\alpha$ | K      | P  |
|-----------------------------------------|-------------|--------|----|
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>2</sub> | 0,0140      | 0,0085 | 50 |
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>3</sub> | 0,0154      | 0,0091 | 54 |
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>4</sub> | 0,0160      | 0,0096 | 60 |
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>5</sub> | 0,0144      | 0,0087 | 52 |
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>6</sub> | 0,0162      | 0,0095 | 58 |
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>7</sub> | 0,0142      | 0,0088 | 52 |
| <chem>c1ccccc1</chem> -CHS <sub>8</sub> | 0,0138      | 0,0084 | 49 |

Tabelle 7 : "K-Werte" der Benzalpolysulfide.

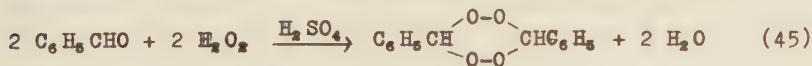
Die für die Benzalpolysulfide ermittelten Werte (Versuch 61) sind aus Tabelle 7 zu ersehen. Die Werte liegen auch hier für alle Verbindungen in der gleichen Größenordnung. Sie sind annähernd den oben ermittelten Polymerisationsgraden proportional. Setzt man die Polysulfide in Analogie zu den polymeren kettenförmigen Kohlenwasserstoffen (s.o.), so entspricht dem hier erhaltenen "K-Wert" von etwa 0,009 ein Molekulargewicht von 5000 bis 20000. Die aus der Grenzviskosität ermittelten Molekulargewichte liegen in diesem Bereich.

### 8. Reaktion von Benzaldehyd mit Sulfanen

Ein ähnliches harzartiges Produkt, wie es hier durch Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden erhalten wird, erhielten I. BLOCH und F. HOEHN <sup>52</sup>) durch Einwirkung vom rohem "Wasserstoffpersulfid"  $H_2S_x$  auf Benzaldehyd im Benzol in Gegenwart von  $ZnCl_2$ . Sie schrieben dem dabei gebildeten glasigen Produkt die Struktur eines Dibenzylidentetrasulfid (VIII) zu.



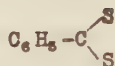
Diese Struktur der Verbindung, von der die Autoren keine Molekulargewichtsbestimmung angeben, wird begründet mit der Analogie der Darstellung aus Benzaldehyd und Wasserstoffpersulfid zu der Darstellung von Dibenzalperoxyd durch A. von BAEYER und V. VILLIGER <sup>53</sup>) aus Benzaldehyd und Wasserstoffperoxyd:



Eine weitere Begründung dieser Struktur ist folgende: durch Behandlung mit Alkali wird das von I. BLOCH und F. HOEHN erhaltene Harz in Dithiobenzoat übergeführt:



Dies läßt sich einfach deuten, wenn im Molekül des Zwischenprodukts die Gruppierung



als vorhanden angenommen wird. Die Ausbeute an Dithiosäure beträgt über 50 % der Theorie auf den angewandten Aldehyd berechnet. Man kann so ohne weiteres annehmen, daß im Molekül des harzartigen Zwischenprodukts der gesamte Aldehydrest in dieser Gruppierung oder einer polymeren Form davon vorhanden ist. Für das Dimere dieser Gruppe ergibt sich die Formel des Dibenzalaltetrasulfids (VIII), d.h. des Schwefelanalogs zum Dibenzalperoxyd.

Nach den Ergebnissen der Umsetzungen von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden lag die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Harz von I. BLOCH und F. HOEHN ebenfalls um solch hochpolymeres Benzalpolysulfid handelt und nicht um das dimere Produkt, das doch sicherlich kristallin wäre.

Es wurde also nach der von F. HOEHN und I. BLOCH <sup>54)</sup> gegebenen Vorschrift Benzaldehyd in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  mit rohem Wasserstoffpersulfid umgesetzt. (Versuche 64/65). Das Rohsulfan wurde dargestellt durch Eingießen von Natriumpolysulfidlösung (aus kristallisiertem Natriumsulfid und Schwefel durch Zusammenschmelzen erhalten) in gekühlte konzentrierte Salzsäure <sup>55)</sup>. Es wurde ausgegangen von Sulfidlösungen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2,_{35}$  (Versuch 62) bzw.  $\text{Na}_2\text{S}_4,_{55}$  (Versuch 63). Es wurden so amorphe, glasige, rotbraune Massen erhalten, die den oben beschriebenen Benzalpolysulfiden glichen. Die Analysen ergaben Schwefelgehalte von 43,44 % bzw. 61,33 %, was Zusammensetzungen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_2,_{2}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_4,_{5}$  entspricht (Versuch 66). Es wurde versucht, Molekulargewichtsbestimmungen durchzuführen, doch zeigte sich, daß die Löslichkeit in Benzol, wie auch in Cyclohexan wiederum zu gering war. In Schwefelkohlenstoff waren die Substanzen ziemlich gut löslich. Es wurden daher wieder Viskositätsmessungen dieser Lösungen durchgeführt, um so diese Substanzen mit den anderen Benzalpolysulfiden vergleichen zu können (Versuch 67). Die Ergebnisse zeigt Tabelle 8. Es wurde wieder unter Verwendung von  $K_{sp} = 0,65 \cdot 10^{-4}$  gerechnet.

| Substanz                                                                                             | Z     | M     | M <sub>g</sub> | P  | tg α   | K      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|----------------|----|--------|--------|
|  -CHS <sub>2,2</sub> | 0,731 | 11200 | 160,7          | 70 | 0,0198 | 0,0109 |
|  -CHS <sub>4,8</sub> | 0,941 | 14400 | 234,4          | 61 | 0,0180 | 0,0102 |

Tabelle 8 : Ergebnisse der Viskositätsmessungen der Schwefelkohlenstofflösungen der Produkte aus Benzaldehyd und Sulfanen.

Es zeigt sich also, daß die so erhaltenen Produkte ebenfalls hochmolekulare Stoffe sind, wie sie auch durch Reaktion von Benzalchlorid mit Polysulfiden gebildet werden. Der Polymerisationsgrad ist hier sogar noch etwas höher als bei jenen Produkten.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Harzes ergibt sich aus der Zusammensetzung des eingesetzten Rohsulfans bzw. der zu dessen Darstellung verwendeten Natriumpolysulfidlösung. Mit Ammonsulfid konnte kein Schwefel entfernt werden. Es handelt sich also um Produkte mit Schwefelketten verschiedener Länge.

## 9. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Sulfiden

### a. Allgemeines und Literatur

Überträgt man die obigen Reaktionen von Methylenchlorid mit Sulfiden auch auf das Aethylidenchlorid CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub> (1,1-Dichloräthan), so sollten gemäß Gleichung (48) Thioacetaldehyde entstehen.



Ein monomerer Thioacetaldehyd ist nicht bekannt; es sind nur trimere Formen beschrieben <sup>55</sup>): α-Thioacetaldehyd vom Fp. 101°C erhält man aus Acetaldehyd oder Paraldehyd und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure <sup>56,57</sup>) neben β-Thioacetaldehyd vom Fp. 125°C. Durch Einwirkung von Jod oder Acetylchlorid erfolgt gegenseitige Umwandlung, wobei das Gleichgewicht bei 7 bis 11 % α-Form liegt. Es handelt sich bei den beiden Formen des Thioacetaldehyd um Konfigurationsisomere <sup>58-60</sup>). Die α-Form ist

die trans- (IX), die  $\beta$ -Form die cis-Form(X).



Die Reaktion von Aethylidenchlorid mit Hydrogensulfid wurde von C.V. JOERGENSEN <sup>61)</sup> untersucht. Er erhielt durch Kochen von CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub> mit überschüssigem Kaliumhydrogensulfid eine braune, harzartige, nicht näher beschriebene Masse, neben beträchtlichen Mengen Aethylmercaptan und etwas Vinylchlorid.

#### b. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Alkalisulfiden

In analoger Weise, wie es beim Methylenchlorid und beim Benzalchlorid beschrieben wurde, wurde auch Aethylidenchlorid mit Alkalisulfiden umgesetzt.

Bei der versuchten Reaktion von Aethylidenchlorid mit Natriumhydrogensulfid in wasserfreiem Aethanol (Versuch 68) und mit Natriumsulfid in wässrigem Methanol (Versuch 69) erfolgte trotz mehr als 20-stündigem Erwärmen am Wasserbad keine Reaktion. Das eingesetzte Dichloräthan konnte größtenteils wieder zurückgewonnen werden.

Bei der Umsetzung mit Kaliumhydrogensulfid in Aethanol konnte dagegen ein Reaktionsprodukt gefaßt werden, wenn auch nur in sehr geringer Menge (Versuch 70). Eine 3-molare Lösung von Kaliumhydrogensulfid in Aethanol, die durch Sättigen von alkoholischer Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten worden war, wurde mit Aethylidenchlorid im Molverhältnis CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub> : KSH = 1 : 2,4 am Rückfluß erwärmt. Im Vergleich zu JOERGENSEN wurde also nur ein geringer Ueberschuß von Kaliumhydrogensulfid angewandt. Es wurde 18 Stunden lang erwärmt. Dabei schied sich etwas

weißer Niederschlag aus, der sich als Kaliumchlorid erwies. Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft und dann der Rückstand mit Wasser behandelt. Man erhielt geringe Mengen eines wasserunlöslichen, gelben, festen Produkts. Es war in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether schwerlöslich. Beim Erwärmen erweicht es bei  $80^{\circ}\text{C}$  und wird bei  $100-105^{\circ}\text{C}$  zähflüssig. Ab  $125^{\circ}\text{C}$  erfolgt Zersetzung. Die Analysen ergaben folgende Werte (Versuch 71):

47,97 % C, 6,29 % H, 21,13 % S, 6,13 % Cl. Das ergibt die Bruttoformel  $\text{C}_{4,6}\text{H}_{7,2}\text{S}_8\text{Cl}_{2,5}$ . Mit Silbernitrat bildet die Verbindung ein Addukt mit dem Verhältnis S : Ag = 1 : 1.

Um durch Erhöhung der Temperatur eine Reaktion zu erzwingen, wurde Aethylidenchlorid (Kp.  $57^{\circ}\text{C}$ ) mit kristallisiertem Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  im molaren Verhältnis 1 : 1 unter Zusatz von etwas Methanol als Lösungsvermittler im Bombenrohr fünf Stunden auf  $120^{\circ}\text{C}$  erwärmt (Versuch 72). Es fand sich dann im Bombenrohr eine braune, harzige Substanz, die in Aether löslich war. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein fester, rotbrauner Stoff zurück, der bei  $80^{\circ}\text{C}$  unter Erweichen sintert. Die Analyse ergab (Versuch 73): 59,41 % C, 7,12 % H, 24,82 % S, Molekulargewicht 483,5. Hieraus folgt die Bruttoformel  $\text{C}_{2,6}\text{H}_{3,8}\text{S}_4\text{O}_3$ .

Die ermittelten Formeln für die durch Reaktion von Aethylidenchlorid mit Natriumsulfid bzw. Kaliumhydrogensulfid erhaltenen Produkte zeigen, daß die Reaktionen in uneinheitlicher und unkontrollierbarer Weise erfolgen. Vermutlich erfolgt Bildung von Vinylchlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung infolge des stark alkalischen Milieus, wie dies schon von C.V. JOERGENSEN <sup>(1)</sup> beobachtet wurde. Vinylchlorid polymerisiert leicht <sup>(2)</sup>. Die dabei entstehenden Polymerisationsprodukte können wieder Chlorwasserstoff abspalten <sup>(3)</sup> und die so erhaltenen ungesättigten Produkte können mit im Reaktionsgemisch vorhandenem Schwefelwasserstoff bzw. Sulfid, Mercaptan, Alkohol oder Wasser weiter reagieren.

#### 10. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Polysulfiden

In gleicher Weise, wie beim Methylene- und beim Benzalchlorid wurde auch versucht, Aethylidenchlorid mit Natriumpolysulfiden

umzusetzen. Es sollten hier polymere Aethylidenpolysulfide gebildet werden, nach der Gleichung



Nach mehrtägigem Kochen konnte jedoch keine merkliche Reaktion beobachtet werden, es wurden nur äußerst geringe Mengen undefinierbarer, braunschwarzer, klebriger Oele erhalten, die nicht näher untersucht wurden (Versuche 74-76).

Die Reaktion wurde dann im Bombenrohr in der Weise durchgeführt, daß Aethylidenchlorid mit der äquimolaren Menge Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und der für  $\text{Na}_2\text{S}_2$  berechneten Menge Schwefel unter Zusatz von etwas Methanol als Lösungsvermittler fünf Stunden auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt wurde (Versuch 77). Nach beendeter Reaktion hatte sich neben einer dunkelroten Lösung etwas braune harzartige Substanz gebildet, die in Wasser unlöslich war. Sie wurde mit Aether, in dem sie sich löste, aufgenommen. Nach Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein dunkelbraunes, zähes Oel. Die Schwefelanalyse ergab 70,87 %. Für  $(\text{CH}_3\text{CHS}_2)_n$  berechnet sich 69,57% S. Der Sulfitabbau ergab  $n = 2,17$ . Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde in Cyclohexan durchgeführt und ergab 708,1. Demnach handelt es sich um ein oktameres Produkt  $(\text{CH}_3\text{CHS}_2)_8$  (Versuch 80).

In analoger Weise wurde Aethylidenchlorid auch mit Natriumtrisulfid und Natriumtetrasulfid zur Reaktion gebracht (Versuche 78/79). Die Reaktion verlief gleich; man erhielt wieder harzartige Produkte und zwar bei jedem Ansatz zwei verschiedene, von denen das eine, ätherlösliche, den nach Gleichung (49) zu erwartenden Schwefelgehalt zeigte, während das andere Produkt, das in Aether schwer löslich, jedoch in Schwefelkohlenstoff gut löslich war, einen höheren Schwefelgehalt hatte.

Man erhielt also

1. aus der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_3$  :

a) ein in Aether lösliches, braunes, zähes Oel mit einem Schwefelgehalt von 77,10 % (theoretischer Gehalt von  $\text{CH}_3\text{CHS}_3$  77,43 % S). Der Sulfitabbau ergab 2,99 (Versuch 81);

b) ein in Aether schwerlösliches, in Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht lösliches, dunkelbraunes Harz mit einem Schwefelgehalt von 81,84 %, was einer Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{CHS}_{3,9}$ ,

entspricht. Der Sulfitabbau ergab 3,88 (Versuch 81);

2. aus der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_4$  :

a) ein in Aether lösliches, braunes Oel mit einem Schwefelgehalt von 82,87 % (theoretischer Gehalt von  $\text{CH}_3\text{CHS}_4$  82,04 % S). Der Sulfitabbau ergab 4,16 (Versuch 82);

b) ein in Aether schwerlösliches, in Schwefelkohlenstoff leichter lösliches, dunkelbraunes Harz mit 87,51 % S, was einer Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{CHS}_{6,1}$  entspricht. Der Sulfitabbau ergab 5,88 (Versuch 82).

Bei den schwefelreicheren Produkten handelt es sich nicht um Gemische mit elementarem Schwefel. Der Schwefel liegt in gebundener Form vor; durch Schütteln der Schwefelkohlenstofflösungen mit Ammonsulfidlösungen konnte kein Schwefel entfernt werden. Von diesen Produkten konnten keine Molekulargewichtsbestimmungen gemacht werden, da die Löslichkeit zu gering war.

Die auf die geschilderte Weise erhaltenen Harze wurden nun einer Hochvakuumdestillation unterworfen (Versuch 83). Dabei erfolgte augenscheinlich eine Zersetzung bzw. Cracking. Bei 80 bis 100°C sublimierte etwas Schwefel ab. Bei 130-180°C destillierten geringe Mengen gelber bis hellbrauner Oel von sehr ekel-erregendem Geruch ab. Der Rückstand im Destillationskolben hatte ein verkohltes Aussehen. Die Oele waren untereinander sehr ähnlich. Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben sehr nahe beieinander liegende Werte, wie Tabelle 9 es zeigt.

| Ausgangssubstanz              | S-Gehalt des Destillats | Mol.gew. |
|-------------------------------|-------------------------|----------|
| $\text{CH}_3\text{CHS}_2$     | 55,24 %                 | 158,0    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_3$     | 61,86 %                 | 183,2    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_{3,9}$ | 61,23 %                 | 172,4    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_4$     | 60,62 %                 | 155,0    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_{6,1}$ | 65,39 %                 | 182,3    |

Tabelle 9: S-Gehalt und Molek.gew. der Aethylidenpolysulfid-Crackprodukte.

Nach den Analysen und Molekulargewichtswerten handelt es sich nicht um einheitliche Verbindungen sondern um Gemische von

Diäthyl-disulfid (52,46 % S, Mg 122,25), -trisulfid (62,34 % S, MG 154,32), -tetrasulfid (68,81 % S, MG 186,38). Beim Versuch einer fraktionierten Destillation im Vakuum (1 mm Hg) stieg der Siedepunkt kontinuierlich von 30°C bis 70°C :  $(C_2H_5)_2S_2$  -  $Kp_{77}$  36°C,  $(C_2H_5)_2S_3$  -  $Kp_{26}$  96°C,  $(C_2H_5)_2S_4$  -  $Kp_{0,1}$  60°C <sup>64</sup>). Es war also keine Trennung in die reinen Verbindungen möglich, doch konnte im Gemisch Diäthyl-disulfid durch die Farbreaktion mit Nitroprussiat und Kaliumcyanid <sup>65</sup>) nachgewiesen werden.

### 11. Zusammenfassung

Es wurden die Reaktionen von geminalen Halogenkohlenwasserstoffen  $R-CHCl_2$  mit Sulfiden  $Me_2S_x$  untersucht, die nach der allgemeinen Gleichung



in Kondensationsreaktionen polymere Verbindungen liefern sollten. Die Untersuchungen wurden durchgeführt für  $R = H$ ,  $C_6H_5$  und  $CH_3$ , also mit Methylen-, Benzal- und Äthylidenchlorid.

Im einfachsten Fall ( $x = 1$ ,  $R = H$ ) entsteht Thioformaldehyd, der in monomerer Form nicht beständig ist. Man kennt die trimere Form  $(CH_2S)_3$  und mehrere hochpolymere Formen  $(CH_2S)_n$ , die aus Formalin und Schwefelwasserstoff bzw. Urotropin und Schwefelwasserstoff erhalten worden waren.

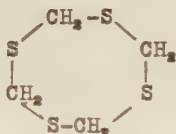
Es wurde ein übersichtliches Verfahren ausgearbeitet, mit dem aus Methylenchlorid und Hydrogensulfiden Polythioformaldehyde in präparativen Mengen dargestellt werden können nach



wobei durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen entweder reiner, kristalliner trimerer Thioformaldehyd ( $x = 3$ ) oder ziemlich einheitliche hochpolymere Stoffe der Zusammensetzung  $(CH_2S)_n$  entstehen.

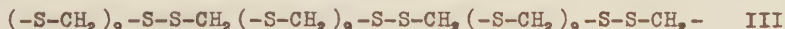
Bei der Umsetzung wässriger Natriumsulfidlösung mit Methylenchlorid in durch Äthanol homogenisierter Phase fällt neben 1,3,5-Trithian in etwa 6-proz. Ausbeute eine neue niedermolekulare Form, tetramerer Thioformaldehyd  $(CH_2S)_4$  (IV) an. Die Ver-

bindung ist eine weiße, kristalline, wachsartige Substanz, in organischen Lösungsmitteln gut löslich, Fp. 42-43°C. Sie leitet sich vom  $S_8$ -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier S-Atomen durch vier  $CH_2$ -Gruppen ab.



IV

Die Umsetzung von Methylenchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur im Bombenrohr liefert, wenn Triäthylamin zu dem Reaktionsgemisch gegeben wird, ein polymeres Produkt der Zusammensetzung  $(CH_2S_{1,1})_n$ . Dieses Produkt gleicht in seinen Eigenschaften den polymeren Thioformaldehyden. Der einzige Unterschied zwischen beiden Stoffen besteht darin, daß im einen Fall die Sulfidbrücken  $-C-S-C-$  zu etwa 10 % durch Disulfidbrücken  $-C-S-S-C-$  ersetzt sind (III).



Die Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumpolysulfidlösungen in Methanol liefert hochpolymere, grüne, plastische Massen, Methylenpolysulfide  $(CH_2S_x)_n$ ,  $x = 2 - 8$ . Ueber die Molekülgröße kann wegen der Unlöslichkeit keine Aussage gemacht werden. Schwefelanalysen und Sulfitabbau ergaben nahezu theoretische Werte.

Nicht so glatt, wie beim Methylenchlorid, verlaufen die Reaktionen mit Benzalchlorid ( $R = C_6H_5$ ). Bei der Reaktion des Benzalchlorid mit Hydrogensulfiden ( $x = 1$ ) erfolgt wohl auch die Bildung des Thiobenzaldehyds und zwar der trimeren Form  $(C_6H_5CHS)_3$ , doch nur in geringer Menge, da der sicher primär gebildete Aldehyd durch überschüssiges Hydrogensulfid reduziert wird bzw. eine CANNIZZARO-Reaktion erleidet, so daß als hauptsächliches Reaktionsprodukt Dibenzylidisulfid  $(C_6H_5CH_2)_2S_2$  erhalten wird.

Die Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden verläuft dagegen analog wie beim Methylenchlorid. Man erhält wieder hochpolymere plastische Massen. Sie sind im Gegensatz zu den Methylenpolysulfiden rot gefärbt, wohl durch in geringer Menge

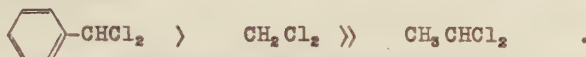
durch CANNIZZARO-Reaktion gebildetes Dithiobenzosäure. Auch hier ergeben Schwefelanalysen und Sulfitabbau nahezu theoretische Werte. Diese Produkte sind auch in geringem Maße löslich, besonders in Schwefelkohlenstoff. So konnte nach H. STAUDINGER <sup>48)</sup> die Grenzviskosität  $Z = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$  solcher Lösungen in Schwefelkohlenstoff ermittelt werden und so ein Anhaltspunkt für die Molekülgröße gewonnen werden. Die Molekulargewichte betragen danach etwa 10000 - 15000, der Polymerisationsgrad liegt bei etwa 50 - 60 .

Ähnliche Produkte wie durch Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden erhält man auch aus Benzaldehyd durch Kondensation mit Sulfanen in Gegenwart von  $ZnCl_2$ . Diese schon von I. BLOCH und F. HOEHN <sup>52)</sup> entdeckte Reaktion von Benzaldehyd und Wasserstoffdisulfid konnte verallgemeinert werden. Das von den genannten Autoren beschriebene Produkt, dem sie eine niedermolekulare dimere Struktur zuschrieben, wurde als polymer erkannt.

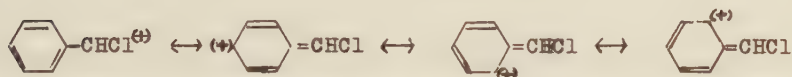
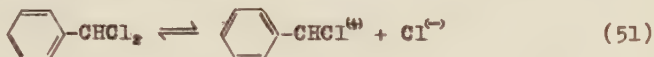
Während Benzalchlorid leichter als Methylenchlorid mit Sulfiden und Polysulfiden reagiert, so erfolgt die Reaktion von Äthylidenchlorid ( $R = CH_3$ ) mit Sulfiden außerordentlich schwer. Mit wässrigen bzw. alkoholischen Lösungen von Sulfiden und Polysulfiden erfolgt beim Siedepunkt des Äthylidenchlorids praktisch überhaupt keine Reaktion. Erst wenn die Reaktion in sehr konzentrierter Lösung im Bombenrohr bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, erfolgt eine Reaktion, doch auch dann nur in geringem Maße und teilweise unübersichtlicher Art. Die Reaktion führt auch dann nicht zu solchen hochpolymeren Produkten, wie sie beim Methylen- und beim Benzalchlorid erhalten worden waren. Bei der Reaktion mit Sulfid erhält man ein Produkt undefinierbarer Struktur mit der Summenformel  $C_{28}H_{38}S_4O_3$ . Bei der Reaktion mit Polysulfiden ( $x = 2 - 4$ ) erhält man ölige bzw. harzige Produkte, denen nach Sulfitabbau und Schwefelanalysen die Struktur  $(CH_3CHS_x)_n$  zukommt. Für  $(CH_3CHS_2)_n$  konnte das Molekulargewicht ermittelt werden. Es entspricht einem oktameren Produkt ( $n = 8$ ). Diese Produkte sind also wesentlich niedermolekularer als die obigen. Die Zersetzung dieser Produkte im Hochvakuum liefert ein Gemisch von Diäthylpolysulfiden.

Nach den durchgeführten Versuchen ist also eine deutliche Abstufung der Reaktionsfähigkeit geminaler Chlorkohlenwasser-

stoffe gegenüber Sulfiden festzustellen und zwar nimmt sie in der folgenden Reihe ab:



Die bevorzugte Stellung des Benzalchlorids in dieser Reihe ist leicht zu erklären. Substituenten im  $\alpha$ -Stellung zu einem aromatischen System sind aktiviert, da das durch Abspaltung des Substituenten gebildete Ion resonanzstabilisiert ist, z.B.

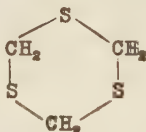


Die gegenüber dem Methylenchlorid wesentlich geringere Reaktionsfähigkeit von Aethylidenchlorid ist eine allgemeine Erscheinung. Nach N. MENSCHUTKIN et al. <sup>66)</sup> wird eine Fallen der Aktivität und Intensität der Funktionen beim Uebergang von den niederen Homologen zu den höchsten beobachtet und dieses Fallen ist besonders stark beim Uebergang vom ersten Glied der Reihe zum zweiten. P. PETRENKO-KRITSCHENKO und V. OPOTZKI <sup>67)</sup> untersuchten dieses Verhalten von Methylenchlorid und Aethylidenchlorid (u.a.) gegenüber den verschiedensten basischen Agentien und fanden diesen Homologieeffekt bestätigt.

## II. Zur Kenntnis des s-Trithians

### 1. Allgemeines und Literatur

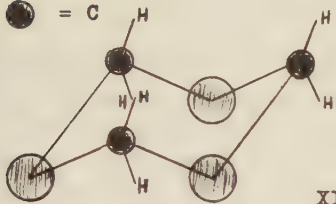
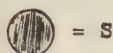
Von den bei den beschriebenen Reaktionen der geminalen Halogenkohlenwasserstoffe erhaltenen Produkten hat in den letzten Jahren vor allem der trimere Thioformaldehyd (II), auch s-Trithian, 1,3,5-Trithian oder Trimethylentrisulfid bezeichnet, Bedeutung erlangt. So wurde u.a. seine Verwendung in der Metallbeizerei <sup>68</sup>), als Additiv für Transformatorenöle <sup>69,70</sup>), als Gerbstoff <sup>71</sup>), bei der Vulkanisation <sup>72</sup>) und in der Pharmazie <sup>73</sup>) vorgeschlagen. Ferner dient es als Ausgangsmaterial zu Darstellung vom Bischlormethylsulfid  $\text{Cl-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-Cl}$  <sup>74-78</sup>), aus dem durch Umsetzung mit Thiolverbindungen Insektizide  $(\text{R-S-CH}_2)_2\text{S}$  erhalten werden können <sup>79</sup>) und zur Darstellung vom Chlormethansulfochlorid  $\text{Cl-CH}_2\text{-SO}_2\text{Cl}$  <sup>76,80,81</sup>), aus dem zahlreiche Sulfonamide erhalten wurden <sup>79</sup>). Von den Derivaten des Trithians ist das 1,3,5-Trisulfocyclohexan, also das Trisulfon als Ausgangsmaterial für Kunstharze von Bedeutung <sup>79,82,83</sup>).



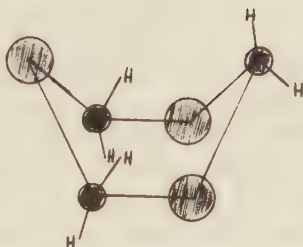
II

Thioformaldehyd ist monomer nicht bekannt. Neben hochpolymeren Formen  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  (s. I,2) ist die trimere Form (II) schon seit langem bekannt. Sie wurde schon vom A.W. von HOFMANN <sup>20</sup>) aus Formalin und Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure dargestellt. Trithioformaldehyd ist gut kristallisiert, schmilzt bei 216°C und ist u.a. in Benzol und Aceton löslich. Durch Messung des Dampfdrucks ermittelte HOFMANN <sup>21</sup>) das Molekulargewicht und damit die Molekülgröße. Der Verbindung wurde die Struktur eines 1,3,5-Trithians zugeschrieben (II). Diese Struktur wurde später durch Kristallstrukturbestimmung <sup>84</sup>), Raman- und IR-Spektren <sup>59,60</sup>), Elektronenbeugung <sup>58</sup>) und Dipolmessung <sup>85</sup>) bestätigt. Als Konfiguration wurde der Sesselzustand ermittelt (XI). Der C-S-Winkel beträgt 109°28', der C-S-Abstand ist 1,81 Å <sup>84</sup>),

das Dipolmoment ist 2,3 D <sup>85</sup>).



XI



XII

Neben dieser stabilen Form wurde von O. HINSBERG <sup>86</sup>) eine labile Form des Trithioformaldehyds vom Fp. 247°C aufgefunden. Sie wird erhalten durch Reduktion des Trisulfoxyds mit Jodwasserstoff und geht beim Aufbewahren an der Luft, beim Umkristallisieren oder beim Erwärmen auf dem Wasserbad in die stabile Form vom Fp. 216°C über. Es handelt sich bei dieser Form wohl um die etwas energiereichere Wanneform-Konfiguration (XII).

s-Trithian läßt sich einfach auf folgenden zwei Wegen darstellen. Nach E. BAUMANN <sup>22</sup>) erfolgt die Darstellung am besten durch Sättigen einer Mischung von 35-40-proz. Formalinlösung mit dem zwei- bis dreifachen Volumen konzentrierter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff unter gelindem Erwärmen (Versuch 84). Eine einfache und schnelle Methode ist auch das Verfahren von L. VANINO <sup>23</sup>), bei dem eine mit Formalin versetzte konzentrierte Natriumthiosulfatlösung in konzentrierte Salzsäure gegossen wird, wobei sich alsbald das s-Trithian abscheidet (Versuch 85). Weitere Darstellungsmethoden sind: Kochen von Methyljodid  $\text{CH}_3\text{J}$  mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid <sup>87</sup>), Reduktion von Rongalit mit Zinn und Salzsäure <sup>88</sup>) und von Schwefelkohlenstoff mit Zink und Säure <sup>89</sup>), sowie die im ersten Teil beschriebenen Reaktionen von Methylenchlorid mit Sulfiden.

Es wurden nun einige Reaktionen des Trithians untersucht.

## 2. Reaktion von s-Trithian mit Chlorverbindungen

### a. Allgemeines und Literatur

Die Chlorierung von s-Trithian verläuft verschieden je nach den Bedingungen. Bei der wasserfreien Chlorierung entsteht je nach der Temperatur Chlormethansulfonylchlorid  $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{SOCl}$  <sup>90</sup>) oder Bischlormethylsulfid  $(\text{ClCH}_2)_2\text{S}$  und Bischlormethyldisulfid  $(\text{ClCH}_2)_2\text{S}_2$  <sup>75</sup>). Bei der Chlorierung ohne Ausschluß von Wasser wird Chlormethansulfochlorid  $\text{ClCH}_2-\text{SO}_2\text{Cl}$  <sup>76, 80, 81</sup>) erhalten.

Die Reaktion von s-Trithian mit Schwefelchlorverbindungen wie  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  liefert als Hauptprodukt Bischlormethylsulfid  $(\text{ClCH}_2)_2\text{S}$  <sup>74, 75, 77, 78</sup>) neben etwas Bischlormethyldisulfid  $(\text{ClCH}_2)_2\text{S}_2$  <sup>75</sup>).

Es wurde nun das Verhalten von s-Trithian gegenüber Chlorsulfonsäure  $\text{HO-SO}_2\text{Cl}$  bzw. gegenüber Phosphorhalogeniden wie  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{POCl}_3$  untersucht.

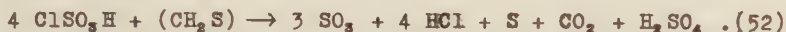
### b. Reaktion von s-Trithian mit Chlorsulfonsäure

Kocht man s-Trithian mit dem Dichlorid der Schwefelsäure, dem Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , so erhält man als Hauptprodukt Bischlormethylsulfid  $\text{ClCH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{Cl}$  <sup>75, 77</sup>). Es war nun interessant, das Verhalten von s-Trithian gegenüber dem Monochlorid der Schwefelsäure, der Chlorsulfonsäure  $\text{HO-SO}_2-\text{Cl}$  zu untersuchen.

Chlorsulfonsäure reagiert mit dem Sauerstoffanalogon des Trithians, dem Trioxymethylen, zu Chlorsulfonsäure-Chlormethylester  $\text{ClSO}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  und zu Methylensulfat  $(\text{CH}_2\text{SO}_4)_2$  <sup>91</sup>).

Es zeigte sich jedoch, daß Chlorsulfonsäure mit Trithian nicht analog einer dieser beiden Reaktionen reagiert, sowohl bei Umsetzung im stöchiometrischen Verhältnis (Versuch 86), wie auch mit geringem (Versuch 87) oder auch großem Ueberschuß (Versuch 88) von Chlorsulfonsäure. Chlorsulfonsäure tritt gegenüber Trithian als Oxydationsmittel auf. In allen Fällen wurden beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff entwickelt. Die erhaltenen schmierigen bzw. öligen Rückstände waren, wie die

Analysen zeigten, Gemische von Schwefelsäure, elementarem Schwefel und unumgesetztem Trithian. Die Reaktion verläuft wohl nach dem folgenden Schema:



Die Oxydation geht wohl nicht vollständig bis zu Kohlendioxyd, sondern teilweise nur bis zu Kohlenstoff, denn die Rückstände waren dunkelbraun bis schwarz gefärbt. Ist Chlorsulfonsäure in großem Ueberschuß vorhanden, so erfolgt beim Erwärmen noch eine weitere Reaktion: es bildet sich aus Schwefel und Chlorsulfonsäure Schwefelchlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Diese Reaktion zwischen Schwefel und Chlorsulfonsäure wurde schon von K. HEUMANN \*\*) beobachtet. Sie verläuft nach der Gleichung



Schwefelchlorid wird durch Schwefelsäure teilweise zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff. Die entweichenden Gasströme von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff reißen das Schwefelchlorid mit, so daß es als Destillat erhalten wird (Versuch 88).

#### c. Reaktion von s-Trithian mit Phosphortrichlorid und mit Phosphoroxychlorid

Wie schon mehrfach erwähnt, reagiert s-Trithian mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  zu Bischlormethylsulfid  $(\text{ClCH}_2)_2\text{S}$ . Es war nun von Interesse, das Verhalten von s-Trithian gegenüber Chloriden des Nachbarlements des Schwefels im Periodensystem, gegenüber Phosphortrichlorid  $\text{PCl}_3$  und Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  zu untersuchen. s-Trithian wurde mit überschüssigem  $\text{PCl}_3$  (Versuch 89) bzw.  $\text{POCl}_3$  (Versuch 91) zum Sieden erhitzt. Es war keinerlei Auflösung von s-Trithian in diesen Flüssigkeiten zu beobachten. Bei dem Versuch mit Phosphortrichlorid war äußerlich überhaupt keine Veränderung zu beobachten. Mit Phosphoroxychlorid trat eine Braunfärbung, wohl durch geringe Zersetzung auf. Nach Abtrennen des festen Stoffes von den Flüssigkeiten durch Absaugen bzw. Abdestillieren zeigte es sich, daß der Feststoff in beiden Fällen keinen definierten Schmelzpunkt mehr hatte. Er begann bei 205 bis 210°C teilweise zu schmelzen und bei etwa 230°C erfolgte

Zersetzung, ohne daß völliges Schmelzen eingetreten war. Es wurde mit Benzol extrahiert; etwa 90 % bzw. 60 % lösten sich und kristallisierten beim Erkalten aus dem Benzol aus - Fp.  $215^{\circ}\text{C}$  - es war dies unverändertes Trithian. Von den zurückgebliebenen, unlöslichen Stoffen wurden Analysen angefertigt (Versuche 90 bzw. 92). Nach den Ergebnissen handelt es sich um polymere Verbindungen der Formel  $\text{Cl}-\text{CH}_2(-\text{S}-\text{CH}_2)_n-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ , also Polythioformaldehyde mit durch Chlor abgesättigten Kettenenden. Die Substanzen waren nicht ganz rein. Sie enthielten noch Phosphor, in Form von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , durch Hydrolyse von anhaftendem  $\text{PCl}_3$  bzw.  $\text{POCl}_3$  entstanden. Nach Behandeln mit Wasser und scharfem Trocknen wurden Analysenwerte erhalten, die auch in ihrem absoluten Wert, nicht nur im Verhältnis, den Verbindungen  $\text{Cl}-\text{CH}_2(-\text{S}-\text{CH}_2)_{19}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  ( $\text{S}_{\text{gef.}} 63,96 \%$ ,  $\text{S}_{\text{ber.}} 63,69 \%$  -  $\text{Cl}_{\text{gef.}} 7,29 \%$ ,  $\text{Cl}_{\text{ber.}} 7,04 \%$ ) bzw.  $\text{Cl}-\text{CH}_2(-\text{S}-\text{CH}_2)_{24}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  ( $\text{S}_{\text{gef.}} 65,21 \%$ ,  $\text{S}_{\text{ber.}} 64,79 \%$  -  $\text{Cl}_{\text{gef.}} 5,72 \%$ ,  $\text{Cl}_{\text{ber.}} 5,73 \%$ ) etwa entsprechen.

Mit den Phosphorhalogeniden erfolgt also keine Reaktion zu einer niedermolekularen, definierten Verbindung wie mit den Schwefelhalogeniden, sondern es tritt nur in geringem Maße eine Umwandlung in Polythioformaldehyd ein, und zwar werden Ketten mit etwa 20-25  $\text{CH}_2\text{S}$ -Einheiten gebildet, deren Enden durch Cl-Atome abgesättigt werden.

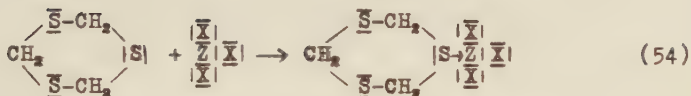
### 3. Reaktion von s-Trithian mit den Lewissäuren Aluminiumchlorid und Schwefeltrioxyd

#### a. Allgemeines und Literatur

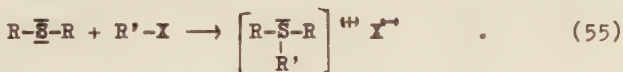
Die Schwefelatome im s-Trithian tragen freie Elektronenpaare, die Verbindung stellt also ein Elektronendonatorsystem, eine sogenannte Lewisbase dar und müßte mit Elektronenacceptoren, mit Lewissäuren Verbindungen bzw. Addukte bilden können.



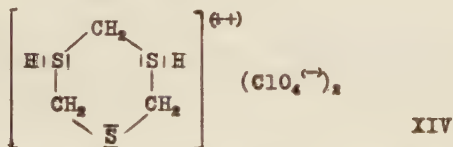
XIII



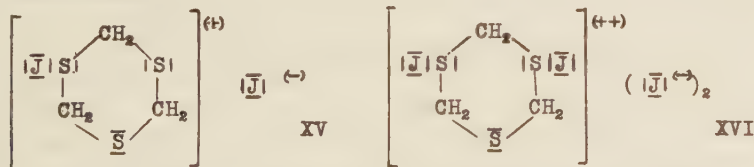
Die Basizität des Schwefels in solchen Verbindungen zeigt sich besonders bei den Thioäthern  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ , die in Analogie zu den Sauerstoffäthern  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  Halogen, Halogenalkyl, Metallsalze usw. binden können. In Analogie zu den Ammonium- und Oxoniumverbindungen werden derartige Verbindungen als Sulfoniumverbindungen bezeichnet, z.B.



Die basische Eigenschaft der S-Atome im s-Trithian scheint aber im Vergleich zu den Thioäthern nur schwach zu sein. Von O. HINSBERG <sup>93</sup>) wurde ein Perchlorat (XIV) aufgefunden, aus dem auch ein Pikrat erhalten werden konnte.



Die mit Jod gebildeten Additionsprodukte <sup>94</sup>) sind wohl analog zu formulieren:



Ferner gibt es Additionsprodukte mit Metallsalzen wie  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  <sup>95</sup>),  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$  <sup>96</sup>).

Daß die Basizität im Vergleich mit den gewöhnlichen Thioäthern geringer ist, zeigt sich vor allem daran, daß Tri-alkyl-Sulfoniumsalze des s-Trithians kaum bekannt bzw. sehr unbe-

ständig sind. So bildet z.B. das Diäthylensulfid  $(CH_2-CH_2-S)_2$  mit Methyljodid leicht gut kristallisierte Sulfoniumsalze  $(C_2H_4S)_2 \cdot CH_3J$  und  $(C_2H_4S)_2 \cdot 2CH_3J$  <sup>97</sup>), während das Trithianmethyljodid auf direktem Wege nicht zu erhalten ist. Man erhält aus Trithian mit Methyljodid in schlechter Ausbeute Trimethylsulfoniumjodid  $[(CH_3)_3S]^{(+)} J^{(-)}$  <sup>98</sup>). Trithioformaldehyd wird also durch Alkyljodide gespalten. Trithianmethyljodid kann dagegen auf dem Umweg über das Sulfat (das aber nicht isolierbar ist) erhalten werden <sup>99</sup>), in dem man Trithian in überschüssigem Dimethylsulfat löst und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Kaliumjodid versetzt. Die Verbindung (XVII) ist nur dann längere Zeit stabil, wenn sie völlig rein ist.



Die verringerte Basizität des Schwefels im s-Trithian ist vielleicht mit einer Wechselwirkung der freien Elektronenpaare der drei S-Atome untereinander, einer Art "Aromatisierung" zu erklären.

Es wurde nun das Verhalten von s-Trithian gegenüber den starken Elektronenacceptoren Aluminiumchlorid und Schwefeltrioxyd studiert.

## b. Reaktion von s-Trithian mit Aluminiumchlorid

### a. Reaktion mit Aluminiumchlorid in Benzol

Organische Sulfide bilden mit Aluminiumchlorid Additionsverbindungen, denen die Elektronenformel (XVIII) zukommt.



Es wäre anzunehmen, daß die Anlagerung von Aluminiumchlorid die Bindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel schwächt; dies ist in-

dessen nicht allgemein der Fall.

Arylsulfide wie Diphenylsulfid bilden 1 : 1 Additionskomplexe<sup>100)</sup>, die in Benzol unverändert bleiben, sogar bei einem Ueberschuß von  $\text{AlCl}_3$ . Auch aliphatische Sulfide wie Amylsulfid werden unverändert zurückerhalten, auch wenn sie in Benzol mit mehr als einem Äquivalent  $\text{AlCl}_3$  erhitzt worden waren<sup>99)</sup>. Dagegen zeigt sich, daß ein Komplex von Trithian und  $\text{AlCl}_3$  leicht gespalten wird.

Wenn man s-Trithian und Aluminiumchlorid zusammen in Benzol löst, so erfolgt eine Spaltungsreaktion, die je nach den Mengenverhältnissen verschieden verläuft. Diese Reaktionen wurden von S.W. LEE und G. DOUGHERTY<sup>99)</sup> untersucht. Ihre Ergebnisse konnten im wesentlichen bestätigt werden (Versuche 93-95).

s-Trithian und Aluminiumchlorid wurden im trockenen Zustand im gewünschten Mengenverhältnis fein verrieben gemischt und mit Benzol übergossen und bei Raumtemperatur stehen lassen. Es trat dann je nach der  $\text{AlCl}_3$ -Menge mehr oder weniger schnell eine Reaktion ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung durch Gießen auf Eis zersetzt. Wässrige und benzolische Phasen sowie abgeschiedene unlösliche Stoffe wurden untersucht.

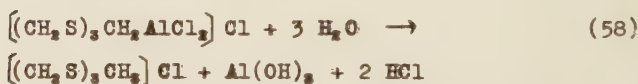
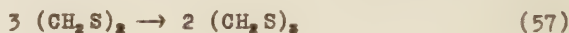
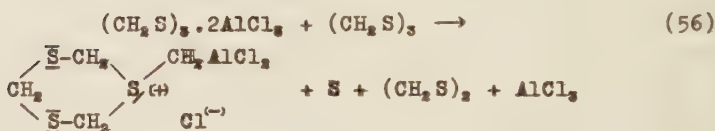
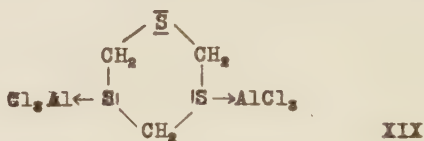
Wird Trithian und Aluminiumchlorid im Verhältnis 1 : 1 in Benzol umgesetzt bzw. ist Trithian im Ueberschuß vorhanden, so beteiligt sich Benzol nur wenig an der Reaktion; man erhält bei der Zersetzung des Reaktionsgemisches mit Wasser Schwefel, Trithian sowie Trithianchlormethylat (Versuch 93).

Bei den Molverhältnissen 1 : 2 und 1 : 3 (Versuche 94 und 95) erhält man dagegen Dibenzylsulfid und Diphenylmethan als Hauptprodukte. Solches hochsiedendes Material wurde beim Verhältnis 1 : 1 nur in sehr geringer Menge beobachtet. Es findet also eine FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion statt, bei der der Benzolkern durch Spaltstücke des Trithians substituiert wird. Die Verwendung von Trithian zur Alkylierung nach FRIEDEL-CRAFTS findet technische Anwendung<sup>101)</sup>.

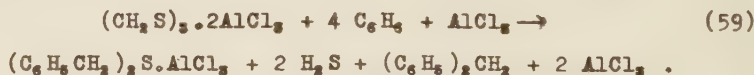
Es konnte jedoch keine so scharfe Trennung des Reaktionsverlaufes beim Uebergang vom Verhältnis  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  :  $\text{AlCl}_3$  von 1 : 2 nach 1 : 2 beobachtet werden, wie es von LEE und DOUGHERTY angegeben wird. Auch schon mit einem Mol Aluminiumchlorid erfolgte

Entwicklung von Schwefelwasserstoff, wenn auch nicht so stark, und Bildung geringer Mengen hochsiedenden Materials, und auch mit überschüssigem Aluminiumchlorid wird Schwefel ausgeschieden.

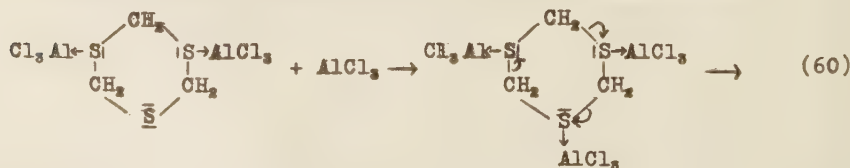
LEE und DOUGHERTY nehmen zur Erklärung des Reaktionsverlaufs eine primäre Bildung eines nicht isolierbaren Komplexes von Trithian mit zwei Mol Aluminiumchlorid (XIX) an. Solange Trithian im Ueberschuß vorliegt, erfolgt keine Reaktion mit dem Benzol, es tritt nur eine Spaltungsreaktion nach dem folgenden Schema auf.

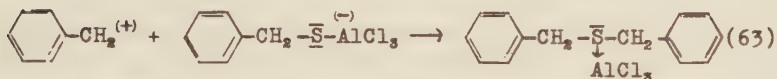
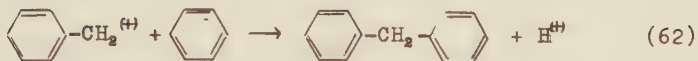
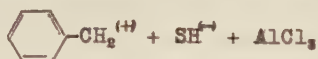
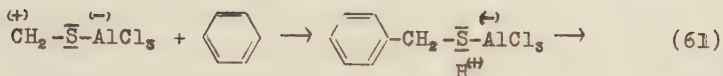
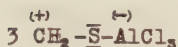


Ist dagegen Aluminiumchlorid im Ueberschuß vorhanden, so erfolgt eine Reaktion unter Binbeziehung des Benzols nach der folgenden Bruttogleichung



Der Reaktionsmechanismus läßt sich wohl so formulieren:





Es ist darüber hinaus ganz allgemein der Fall, daß Sulfide des Typs A-CH<sub>2</sub>-S-B durch Aluminiumchlorid leicht gespalten werden, wenn A eine negative Gruppe ist. Daher sind Komplexe des Typs A-CH<sub>2</sub>- $\overset{(-)}{\text{S}}-\overset{(+)}{\text{AlCl}_3}$  (A = negative Gruppe) viel reaktiver als die gewöhnlichen Komplexe R- $\overset{(-)}{\text{S}}-\overset{(+)}{\text{AlCl}_3}$ -R. Neben Trithian, das diesem Typ entspricht, ist daher auch Dibenzylsulfid (u.a.) schon bei Zimmertemperatur ziemlich reaktiv, wenn es mit AlCl<sub>3</sub> und Benzol zusammengebracht wird. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß bei der beschriebenen Reaktion Dibenzylsulfid in gleicher Menge gebildet wird wie Diphenylmethan, wie es nach Gleichung (59) den Anschein hat. Es wird vielmehr wesentlich mehr Diphenylmethan gebildet als Dibenzylsulfid; die Reaktion verläuft hauptsächlich nach Gleichung (62) und nur in sehr geringem Maße nach Gleichung (63).

### β. Reaktion mit Aluminiumchlorid im Schwefelkohlenstoff

Nachdem in benzolischer Lösung mit s-Trithian und Aluminiumchlorid eine Reaktion unter Einbeziehung des Lösungsmittels erfolgt und so kein Anlagerungskomplex von AlCl<sub>3</sub> an Trithian isoliert werden kann, wurde versucht, durch Verwendung anderer Lösungsmittel solche Komplexe zu isolieren. Die Auswahl der in Frage kommenden Lösungsmittel war verhältnismäßig gering. Sie sollten sich durch Destillation leicht vom Reaktionsgemisch trennen lassen, also niedrigsiedend sein, da Trithian bei er-

höher Temperatur auch ohne Lösungsmittel von Aluminiumchlorid angegriffen wird. Aether schieden aus, da sie selbst mit  $\text{AlCl}_3$  Komplexe bilden bzw. Aetherspaltung erleiden. Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform eigneten sich ebenfalls nicht, da in ihnen keine der Komponenten und auch nicht ein eventuelles Reaktionsprodukt löslich war; trotz tagelangem Rühren eines Gemenges von Trithian und  $\text{AlCl}_3$  mit Chloroform, war in diesem nichts gelöst. Erfolg hatten dann Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

s-Trithian und Aluminiumchlorid wurden trocken in den Molverhältnissen 1 : 1 (Versuch 96), 1 : 2 (Versuch 97) und 1 : 3 (Versuch 98) gemischt und dann mit trockenem Schwefelkohlenstoff übergossen und viele Stunden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (was ja bei all diesen Versuchen Voraussetzung ist) heftig gerührt. Allmählich löste sich dabei ein Teil des Bodenkörpers auf. Es wurde dann unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und der Schwefelkohlenstoff im Vakuum destilliert. Es blieben in allen drei Fällen feine weiße Nadeln zurück. Sie hatten jeweils gleiche Zusammensetzung, unabhängig davon, von welchem Verhältnis  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  :  $\text{AlCl}_3$  ausgegangen wurde. Die Analysenwerte zeigt Tabelle 10.

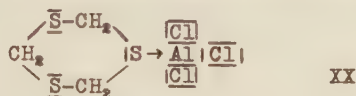
| eingesetztes<br>Verhältnis<br>$(\text{CH}_2\text{S})_3$ : $\text{AlCl}_3$ | S-Gehalt | Al-Gehalt | Cl-Gehalt |
|---------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|-----------|
| 1 : 1                                                                     | 33,46 %  | 10,34 %   | 39,32 %   |
| 1 : 2                                                                     | 33,50 %  | 10,65 %   | 39,42 %   |
| 1 : 3                                                                     | 35,15 %  | 10,26 %   | 40,04 %   |

Tabelle 10 : Analysenergebnisse der Produkte aus  $\text{AlCl}_3$  und Trithian im Schwefelkohlenstoff.

Die Werte ergeben ein Verhältnis S : Al : Cl = 3 : 1 : 3. Die theoretischen Werte für  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{AlCl}_3$  sind 35,42 % S, 39,16 % Cl und 9,93 % Al. Die Schwefelwerte liegen demnach etwas zu nieder. Die Substanz ist nicht sehr stabil, sie zersetzt sich an der Luft und spaltet  $\text{H}_2\text{S}$  ab.

Die Substanz (XX) stellt feine, flaumige, weiße Nadeln dar. Sie ist nicht sehr beständig. Bei längerem Stehen färbt sie sich

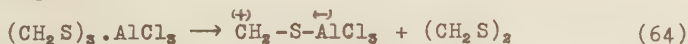
allmählich gelb bis rot. Es tritt Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Sie schmilzt teilweise bei 90-105°C unter Rotfärbung und zersetzt sich bei 120-125°C vollständig. Beim Stehen an feuchter Luft erfolgt Zersetzung unter Chlorwasserstoff- und Schwefelwasserstoffentwicklung. Mit Wasser erfolgt die Zersetzung äußerst stürmisch. Dabei scheidet sich auch Schwefel und Trithian ab und es tritt starker Mercaptangeruch auf.

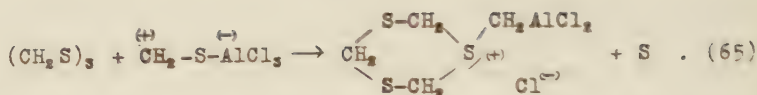


Die Tatsache, daß in allen drei Fällen immer das selbe Produkt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \underline{1} \text{ AlCl}_3$  gebildet wird, kann nicht dadurch erklärt werden, daß das Verhältnis der Löslichkeit der beiden Partner in Schwefelkohlenstoff gerade dieser Zusammensetzung entspricht. Vielmehr ist es so, daß s-Trithian wesentlich besser löslich ist als Aluminiumchlorid (Versuch 99). Das molare Verhältnis der Löslichkeiten ist etwa 3 : 1. Hieraus ist auch zu ersehen, daß es sich um eine wirkliche Verbindungsbildung handelt.

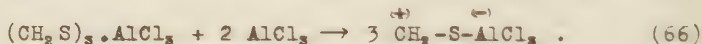
Die Verbindung  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \underline{1} \text{ AlCl}_3$  scheint demnach der stabilste Vertreter des Typs  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot n \text{ AlCl}_3$  zu sein. Daß keine Addukte mit zwei und drei Mol  $\text{AlCl}_3$  gebildet werden, ist wohl einerseits auf sterische Effekte zurückzuführen, andererseits wird durch die bei der Adduktbildung auftretende Positivierung des Schwefels die Donatoreigenschaft der anderen Schwefelatome geschwächt. Mit Methyljodid bildet Trithian ja auch nur ein Monojodmethylat und gegenüber der sehr starken Säure  $\text{HClO}_4$  erweisen sich nur zwei Schwefelatome als basisch.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen machen die Annahme von S.W. LEE und G. DOUGHERTY<sup>99</sup>), daß bei den geschilderten Umsetzungen in Benzol primär ein Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \underline{2} \text{ AlCl}_3$  gebildet wird unwahrscheinlich (s. S. 44/45). Es bildet sich wohl auch dort primär das Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \underline{1} \text{ AlCl}_3$ , das ja ebenfalls nicht sehr stabil ist und zerfällt bzw. mit überschüssigem Aluminiumchlorid und Benzol reagiert:





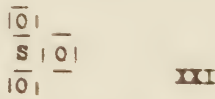
Aus diesem Produkt entsteht mit Wasser nach Gleichung (58) Trithianjodmethylat.  $\text{CH}_2 - \text{S} - \text{AlCl}_3$  kann aber auch nach den Gleichungen (61) bis (63) mit Benzol reagieren. Dieser Reaktionsmechanismus erklärt, warum der von LEE berichtete Uebergang von einem Reaktionstyp zum andern beim Aendern des Molverhältnisses  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  zu  $\text{AlCl}_3$  von 1 : 1 nach 1 : 2 nicht so scharf ist, wie er ihn beschreibt. Es tritt ja auch schon im Fall 1 : 1 Schwefelwasserstoffentwicklung und geringe FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion auf. Mit überschüssigem  $\text{AlCl}_3$  erfolgt vollständige Zersetzung des Trithians nach



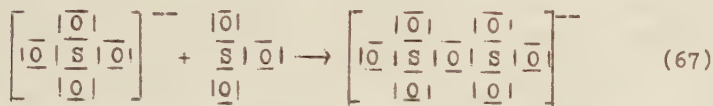
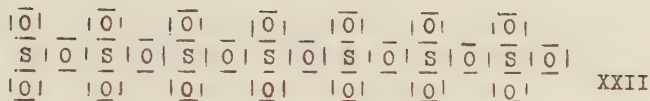
Mit Annahme dieses Spaltstückes als wirksames Agens können beide beobachteten Reaktionstypen auf eine gemeinsame Grundreaktion zurückgeführt werden.

### c. Reaktion von s-Trithian mit Schwefeltrioxyd

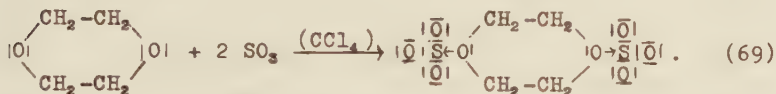
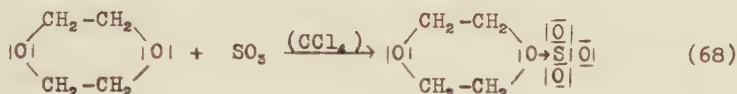
Schwefeltrioxyd (XXI) ist eine Lewisäure, also eine Verbindung mit starken Elektronenacceptoreigenschaften. Es besitzt am Schwefel eine Elektronenlücke.



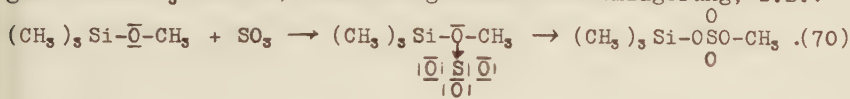
Das Bestreben, ein Oktett um den Schwefel auszubilden, ist sehr stark, so daß  $\text{SO}_3$  sich bereitwillig an die verschiedensten Molekeln mit freien Elektronenpaaren anlagert. Diesen Anlagerungen folgt in verschiedenen Fällen eine Stabilisierung durch Umlagerung. Einer der wichtigsten Partner ist ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs in den verschiedensten Verbindungen. Als erstes ist hier natürlich die Bildung von polymeren  $\text{SO}_3$ -Ketten (XXII), den "asbestartigen" Modifikationen des Schwefeltrioxyds, zu erwähnen. Auch die Bildung von Pyro- bzw. Polysulfaten gehört hierher (Gleichung (67)).



Von C.M. SUTER <sup>102)</sup> wurden Additionsprodukte von SO<sub>3</sub> an Dioxan gefunden:



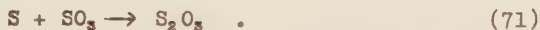
Auch an den Sauerstoff von Methoxysilanen bzw. Disiloxanen lagert sich SO<sub>3</sub> an <sup>103)</sup>. Hier folgt dann eine Umlagerung, z.B.:



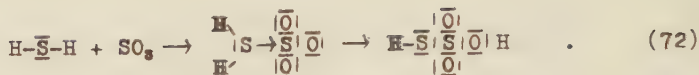
Dies sind nur einige Beispiele. Untersuchungen über die Anlage- rung von Schwefeltrioxyd an die verschiedensten Verbindungen führte vor allem P. BAUMGARTEN <sup>104)</sup> aus. Bekanntestes und eines der stabilsten SO<sub>3</sub>-Addukte ist wohl Pyridin-SO<sub>3</sub>:



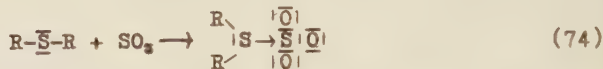
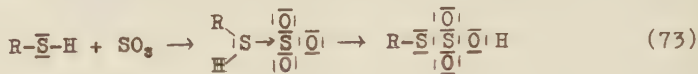
Auch mit den freien Elektronenpaaren von Schwefelatomen tritt Schwefeltrioxyd in Wechselwirkung. Mit elementarem Schwefel wird das Dischwefeltrioxyd S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhalten <sup>105-107)</sup>:



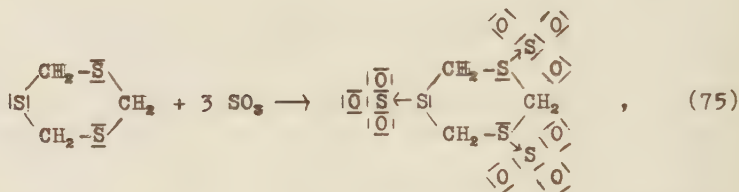
Reaktion von SO<sub>3</sub> mit Schwefelwasserstoff und Polysulfanen führt zu Thioschwefelsäure, Monosulfansulfonsäuren und Polythionsäuren <sup>108-111)</sup>. Hier schließt sich der Addition von SO<sub>3</sub> eine Pro- tonenwanderung an:



Additionsprodukte von  $\text{SO}_3$  an Mercaptane und Thioäther wurden von M. SCHMIDT und G. TALSKY <sup>111</sup>) aufgefunden:



Es wurde nun versucht an s-Trithian Schwefeltrioxyd anzulagern nach



wobei eventuell auch nur Anlagerung von einem oder zwei Molekülen  $\text{SO}_3$  erfolgen kann.

Die Additionsprodukte vom  $\text{SO}_3$  an Thioäther wurden in Aether bei tiefen Temperaturen erhalten <sup>111</sup>). Dieses Verfahren konnte hier nicht angewandt werden, da s-Trithian im Aether bei Raumtemperatur schwer und bei tiefen Temperaturen praktisch unlöslich ist.

Zuerst wurde daher versucht, in Dioxan, in dem s-Trithian bei Zimmertemperatur verhältnismäßig gut löslich ist, eine Umsetzung zu erreichen. Dioxan bildet mit  $\text{SO}_3$ , wie schon erwähnt, selbst Addukte <sup>102</sup>), die bei Verdünnung mit inerten Lösungsmitteln isoliert werden können. Sie dienen in der organischen Chemie als Sulfurierungsmittel und es war daher anzunehmen, daß das  $\text{SO}_3$  auf das s-Trithian übertragen würde.

Zu einer gekühlten Dioxanlösung von s-Trithian wurde eine  $\text{SO}_3$ -Lösung in Frigen (Versuch 100) zugetropft im molaren Verhältnis  $(\text{CH}_2\text{S})_3 : \text{SO}_3 = 1 : 3$  (Versuch 101). Die Vereinigung erfolgt unter Zischen und Erwärmung. Es tritt eine geringe Verkohlung

auf. Es wird von den ausgeschiedenen Kohleteilchen abgesaugt und das Filtrat im Hochvakuum bei Raumtemperatur eingeengt. Es hinterbleibt ein dunkelbraunes, stark viskoses Oel, das noch einen Tag am Hochvakuum gehalten wird. Den Analysenwerten nach ist in diesem Oel das gesuchte Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 3\text{SO}_3$  zu etwa 45 % enthalten - 24,14 % Gesamtschwefel, 28,13 %  $\text{SO}_3$ ; daraus berechnet  $(\text{CH}_2\text{S})_3 : \text{SO}_3 = 1 : 2,7$ . Die Substanz riecht nach Schwefeldioxyd; wird sie bei erhöhter Temperatur ( $50^\circ\text{C}$ ) am Hochvakuum gehalten, so gibt sie laufend  $\text{SO}_2$  ab.

Da auf dem geschilderten Wege kein Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot n\text{SO}_3$ , zumindest nicht rein, erhalten werden konnte, wurde die Umsetzung auf folgendem Weg versucht: s-Trithian wurde bei  $-60^\circ\text{C}$  in Frigen suspendiert und unter starkem Rühren eine  $\text{SO}_3$ -Lösung in Frigen zugegeben im Molverhältnis 1 : 3 (Versuch 102). Die Substanz färbte sich gelb. Bei geringem Erwärmen quoll sie auf. Nachdem einige Stunden gerührt worden war, wurde bei  $-10^\circ\text{C}$  im Hochvakuum das Frigen abgezogen. Man erhielt eine gelbe, zähe Masse, die nach  $\text{SO}_2$  roch. Die Analyse ergab 50,38 % Gesamtschwefel und 60,62 %  $\text{SO}_3$ . Dies ergibt ein Verhältnis  $(\text{CH}_2\text{S})_3 : \text{SO}_3 = 1 : 2,8$ . Es entspricht dies also annähernd dem gesuchten Addukt.

Entsprechende Ergebnisse wurden erhalten bei der analogen Umsetzung von s-Trithian mit  $2/3$  bzw.  $1/3$  der obigen  $\text{SO}_3$ -Menge. Es wurden wieder Analysenwerte erhalten, die den gesuchten Addukten entsprechen.

So erhielt man mit  $2/3$  der  $\text{SO}_3$ -Menge ein gelbes, zähes Produkt, das folgende Analysendaten lieferte (Versuch 103): 53,49 % Gesamtschwefel, 52,37 %  $\text{SO}_3$ ;  $(\text{CH}_2\text{S})_3 : \text{SO}_3 = 1 : 1,9$ .

Mit  $1/3$  der  $\text{SO}_3$ -Menge erhielt man ein gelbliches, schmieriges Produkt folgender Zusammensetzung (Versuch 104): 58,53 % Gesamtschwefel, 34,98 %  $\text{SO}_3$ ;  $(\text{CH}_2\text{S})_3 : \text{SO}_3 = 1 : 0,9$ .

Die theoretischen Werte für die Trithian- $\text{SO}_3$ -Addukte betragen:

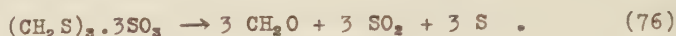
$(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{SO}_3 : 58,73 \% \text{ S}, \quad 36,67 \% \text{ SO}_3,$

$(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 2\text{SO}_3 : 53,72 \% \text{ S}, \quad 53,66 \% \text{ SO}_3,$

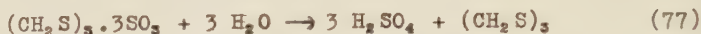
$(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 3\text{SO}_3 : 50,82 \% \text{ S}, \quad 63,46 \% \text{ SO}_3.$

Wie schon erwähnt, riechen die Substanzen nach  $\text{SO}_2$ . Diese Abgabe von  $\text{SO}_2$ , also die Zersetzung, erfolgt in verstärktem Maße schon bei geringer Erwärmung auf  $+50^\circ\text{C}$ . Sie erfolgt wohl nach folgen-

dem Schema, indem das Schwefeltrioxyd das s-Trithian oxydiert. Man kann dies auch als innermolekulare Redoxreaktion der s-Trithian-SO<sub>3</sub>-Addukte ansehen:



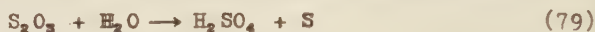
Bei der Hydrolyse ist die Reaktion



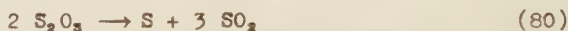
daher von der Reaktion



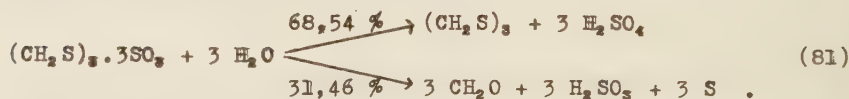
überlagert. Man kann dies vergleichen mit den Verhältnissen beim Dischwefeltrioxyd S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dessen hydrolytischer Zerfall nach



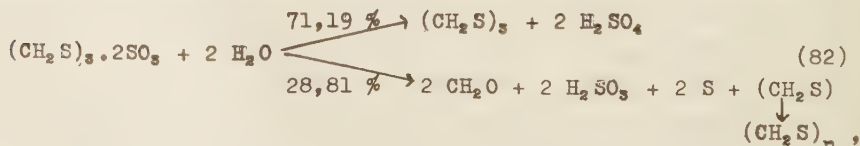
ebenfalls von einem thermischen Zerfall nach

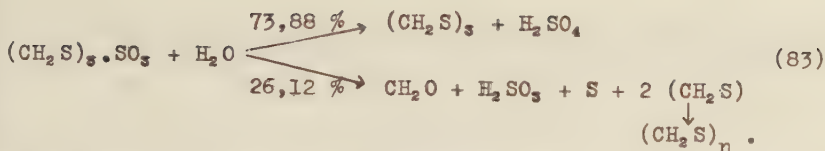


überlagert wird <sup>112</sup>). Die bei der Hydrolyse der Trithian-SO<sub>3</sub>-Addukte erhaltenen, in Wasser unlöslichen Rückstände bestehen auch tatsächlich aus Trithian und Schwefel. Aus dem Gehalt an elementarem Schwefel (durch Sulfitabbau bestimmt) konnte der Anteil der Zersetzungsreaktion bestimmt werden. Bei dem Produkt (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> · 3SO<sub>3</sub> enthielt der Rückstand 23,71 % elementaren Schwefel. Dies entspricht einem Zerfall nach Gleichung (78) zu 30,89 %. Daneben wurde noch das gebildete Sulfit bestimmt. Es wurden 32,03 % der nach Gleichung (78) zu erwartenden Menge erhalten. Somit ergibt sich:



Entsprechendes Verhalten zeigen auch die Produkte mit weniger SO<sub>3</sub>. Mit abnehmendem SO<sub>3</sub>-Gehalt verschiebt sich das Verhältnis der beiden Reaktionen etwas zu Gunsten der reinen Hydrolyse:





Ein Teil des Trithians wird also hier in Polythioformaldehyd umgewandelt, was nachgewiesen werden konnte. Aus dieser Zersetzung erklären sich auch die etwas zu niederen  $\text{SO}_3$ -Werte, da schon beim Einwiegen etwas Schwefeldioxyd entweicht.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Thioäthern konnten die  $\text{SO}_3$ -Addukte des s-Trithians nicht kristallin erhalten werden. Sie erwiesen sich als bei Zimmertemperatur sehr unbeständig. Die Unbeständigkeit nahm zu mit dem  $\text{SO}_3$ -Gehalt.

#### 4. Zusammenfassung

Es wurden einige Reaktionen des s-Trithians untersucht.

Durch Chlorsulfonsäure wird s-Trithian oxydiert; es wird  $\text{SO}_2$ , S, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und Dischwefeldichlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Eine Bildung von Bischlormethylsulfid  $\text{ClCH}_2\text{-S-CH}_2\text{Cl}$  wie mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erfolgt nicht.

Mit Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid wird s-Trithian in polymere Thioformaldehyde mit etwa 20 bis 25  $\text{CH}_2\text{S}$ -Einheiten umgewandelt, deren Kettenenden durch Cl-Atome abgesättigt sind.

Die Schwefelatome im s-Trithian haben geringe basische Eigenschaften. Es gelang ein Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{AlCl}_3$  zu erhalten. Es sind unbeständige, weiße, feine Nadeln, die sich bei 100-120°C zersetzen. Wie schon länger bekannt, reagiert s-Trithian mit Aluminiumchlorid und Benzol in einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion. Hauptprodukt dieser Reaktion ist Diphenylmethan neben Dibenzylsulfid, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Auf Grund der Untersuchungen konnte ein befriedigender Reaktionsmechanismus angegeben werden.

Auch mit Schwefeltrioxyd wurden Addukte von s-Trithian erhalten. Es sind bei Zimmertemperatur unbeständige, gelbe, nicht kristalline Stoffe.

## C. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### I. Reaktion von geminalen Halogenkohlenwasserstoffen mit Sulfiden

#### 1. Reaktion von Methylenchlorid mit Sulfiden

##### a. Reaktion von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff

###### Versuch 1

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur im Bombenrohr.

Durchführung: In einem Kohlensäure-Tri-Bad wurden in einem Bombenrohr von etwa 40 ml Inhalt 3 ml Methylenchlorid (= 0,05 Mol) auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Es wurden dann etwa 3 ml Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Das Rohr wurde nun in flüssiger Luft stark abgekühlt, so daß der Inhalt gefror, und verschlossen. Es wurde dann in einem Stahlmantel eine Woche bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es zeigte sich keinerlei Veränderung. Methylenchlorid und Schwefelwasserstoff bildeten eine einheitliche Phase, es schied sich keinerlei Niederschlag ab. Nach Öffnen des Rohres und Wegdampfen des Schwefelwasserstoffs hinterblieb unverändertes Methylenchlorid.

Ergebnis: Methylenchlorid reagiert mit Schwefelwasserstoff bei Abwesenheit von Halogenwasserstoffacceptoren (Basen) auch bei erhöhtem Druck nicht.

###### Versuch 2

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin.

Durchführung: In einem Dreihalskolben, der einen Rückflußkühler trug, wurden 1 Mol Methylenchlorid = 61 ml und 2 Mol Pyridin = 165 ml gegeben. Nun wurde durch ein bis zum Boden des Kolbens reichendes Gaseinleitungsrohr über Calciumchlorid getrocknetes,

in einem KIPPSchen Apparat aus Schwefeleisen und Salzsäure erzeugtes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Durch den dritten Hub des Kolbens wurde Stickstoff eingeleitet, um eine Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Bei Raumtemperatur war auch bei längerem Einleiten keinerlei Veränderung zu bemerken. Es wurde dann zwei Stunden im Wasserbad am Rückfluß erwärmt. Dabei trat eine Verfärbung der Lösung nach gelb auf, im Kühler war ein geringer gelblicher Belag erkennbar. Nach Beendigung des Erwärmens wurde die Mischung der Destillation unterworfen. Es destillierten unverändertes Methylenchlorid und Pyridin ab, zurück blieb ein gelblich-weißer Niederschlag. Er war zum großen Teil in Wasser löslich; der unlösliche Anteil erwies sich als Schwefel (nachgewiesen durch Löslichkeit und Schmelzpunkt). Der lösliche Anteil fiel nach Wegpumpen des Wassers in Form blättchenförmiger Kristalle an. Die Substanz betrug etwa 5 g. Eine Elementaranalyse ergab Gehalt an Stickstoff und Chlor, jedoch keinen Schwefel. Aus der salpetersauren Lösung ließ sich mit Silbernitrat Silberchlorid fällen. Es handelt sich wohl um ein Alkylierungsprodukt aus Pyridin und Methylenchlorid.

Ergebnis: Unter den angewandten Bedingungen reagiert Methylenchlorid nicht mit Schwefelwasserstoff - es findet Alkylierung des Pyridins statt.

### Versuch 3

Zweck: Analyse und Identifizierung des Produkts aus Versuch 2.

Durchführung: Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab, daß die Substanz bei 240°C noch nicht geschmolzen war. Eine quantitative Bestimmung des Chloridgehalts durch Fällung mit Silbernitrat aus verdünnter salpetersaurer Lösung ergab:

Substanz: 234,1 mg,

Substanz AgCl: 253,7 mg.

Es beträgt der Gehalt an Chlorid 26,81 %.

Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL<sup>118)</sup> lieferte die Werte:

Substanz: 328,6 mg,

Verbrauch n/10-HCl: 24,16 ml.

Es ergibt einen Stickstoffgehalt von 10,30 %.

Ergebnis: Es handelt sich bei dem erhaltenen Produkt um Methylen-bispyridiniumchlorid ( $C_5H_5N-CH_2-NC_5H_5$ )Cl<sub>2</sub><sup>114</sup>): Fp. 260°C, Cl<sub>ber.</sub> = 27,20 %, N<sub>ber.</sub> = 10,76 %.

#### Versuch 4

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur.

Durchführung: In einem Kolben wurden 9 ml Methylenchlorid zu 30 ml Triäthylamin gegeben (Molverhältnis 1 : 2). In diese Menge wurde trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur Sättigung, was etwa 2 Stunden erforderte. Dabei färbte sich die Lösung gelb und es schied sich ein gelber Belag aus. Dieser Belag erwies sich als Schwefel. Er hatte sich wohl durch Zersetzung bzw. Oxydation des entstandenen Aminhydrogensulfids gebildet. Eine Reaktion zwischen Methylenchlorid und H<sub>2</sub>S war nicht erfolgt; es konnte in einer mit Wasser aufgenommenen Probe mit Silbernitrat kein abgespaltenes Chlorid nachgewiesen werden.

Ergebnis: Methylenchlorid reagiert bei Raumtemperatur und Normaldruck nicht mit Schwefelwasserstoff auch wenn Triäthylamin anwesend ist.

#### Versuch 5

Zweck: Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Methylenchlorid in Gegenwart von Triäthylamin bei -78°C.

Durchführung: In einer Kühlfalle wurden in einem Kohlensäure-Tri-Bad 12 ml Methylenchlorid (= 0,2 Mol) und 40 ml Triäthylamin (= 0,4 Mol) auf -78°C abgekühlt. Es wurde nun langsam Schwefelwasserstoff aufkondensiert. Dabei trat ein weißer Niederschlag auf, vermutlich Aminhydrogensulfid. Die Reaktionsmischung wurde einen Tag auf dieser Temperatur gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Schwefelwasserstoff entwich und der Niederschlag verschwand wieder. Außer einer geringen Schwefelabscheidung beim Auftauen war keine Veränderung zu bemerken. Es hatte keine Reaktion zwischen Methylenchlorid und Schwefelwasserstoff stattgefunden.

Ergebnis: Methylenchlorid reagiert auch in Gegenwart von Triäthylamin bei -78°C nicht mit flüssigem Schwefelwasserstoff.

## Versuch 6

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur im Bombenrohr.

Durchführung: In einem Bombenrohr von etwa 50 ml Inhalt wurden 3 ml Methylenchlorid (= 0,05 Mol) und 10 ml Triäthylamin (= 0,1 Mol) gegeben und in einem Kohlensäure-Tri-Bad auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Es wurden nun etwa 3 ml flüssiger Schwefelwasserstoff einkondensiert. Der Inhalt des Rohres wurde in flüssiger Luft ausgefroren und das Rohr verschlossen. Es blieb in einer Schutzhülle aus Stahl eine Woche bei Zimmertemperatur stehen. Der Inhalt war dann zu einer festen, weißen Masse erstarrt. Nach Abkühlen in flüssiger Luft wurde das Rohr geöffnet; man ließ es dann langsam auf Raumtemperatur kommen. Dabei entwich etwas Schwefelwasserstoff, zurück blieb eine feste, weiße Masse. Diese wurde mit Wasser behandelt; ein Teil des Niederschlags ging dabei in Lösung. Es wurde vom unlöslichen Anteil abgesaugt. Im Filtrat ließ sich Chlorid nachweisen. Das Filtrat wurde auf 250 ml aufgefüllt und davon wurden 10 ml zu einer gravimetrischen Bestimmung von Chlorid entnommen. Es wurde eine Auswaage von 353,0 mg AgCl erhalten. Dies entspricht einer Gesamtmenge von 2,20 g = 0,062 Mol Chlorid im Filtrat. Danach beträgt der Umsatz von Methylenchlorid 62 %, gemäß dem Reaktionsschema  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{S} + 2 \text{Cl}^-$ . Der in Wasser unlösliche Niederschlag wurde mit Wasser und Aether gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute daran betrug 1,4 g, d.s., bezogen auf das obige Schema und unter der Annahme, daß dieses Produkt Thioformaldehyd ist, 61 % der Theorie.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin im Bombenrohr bei Raumtemperatur wird ein weißes, in Wasser unlösliches Produkt erhalten. Die Ausbeute beträgt 61 %, gemäß dem Schema  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{S}$ , bezogen auf das eingesetzte Methylenchlorid.

## Versuch 7

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts aus Versuch 6 .

Durchführung: Die weiße Substanz war im allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff

und Dimethylformamid unlöslich.

Die quantitative Schwefelbestimmung <sup>x)</sup> ergab folgende Werte:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 25,7 mg           | 135,9 mg                   | 72,64 %        |
| 74,7 mg           | 389,8 mg                   | 71,68 %        |

Dies ergibt einen mittleren Schwefelgehalt von 72,16 %; es entspricht dies einer ungefähren Zusammensetzung CH<sub>2</sub>S<sub>1,1</sub> (S<sub>ber.</sub> = 71,55 %).

Die Substanz zeigt ein Schmelzpunktsintervall von 184-191°C. Darüber erfolgt Zersetzung.

Ergebnis: Es handelt sich bei der in Versuch 6 erhaltenen Substanz um einen Polythioformaldehyd, der einen Gehalt an Disulfid von etwa 10 % hat und somit der Formel (CH<sub>2</sub>S<sub>1,1</sub>)<sub>n</sub> entspricht.

#### b. Reaktion von Methylenchlorid mit Alkalisulfiden bzw. Alkalihydrogensulfiden

##### Versuch 8

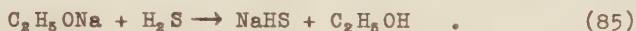
Zweck: Bereitung einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrogensulfid.

Durchführung: Nach G. BRAUER <sup>116)</sup> wurden in einem Dreihalskolben, der einen Rückflußkühler und ein bis zum Boden reichendes Gas-einleitungsrohr, das zuerst noch verschlossen war, trug, 60 ml absolutes Aethanol gegeben. Auf dem Rückflußkühler befand sich ein mit CaCl<sub>2</sub> gefülltes Trockenröhrchen. Es wurden nun nach und nach 6 g Natrium eingetragen. Als sich Aethylat abzuschcheiden begann, wurden nochmals 60 ml Aethanol zugegeben, so daß bei Raum-

---

<sup>x)</sup> Die in dieser Arbeit aufgeführten Schwefelanalysen wurden auf die herkömmliche Weise durch Fällung vom Sulfat als BaSO<sub>4</sub> auf gravimetrischem Wege durchgeführt. Die Oxydation zum Sulfat - der Aufschluß - erfolgte in der Bombe nach B. WURTZSCHMITT <sup>115)</sup> mit Natriumperoxyd und Aethylenglykol.

temperatur gerade alles in Lösung blieb. Nun wurde durch das Einleitungsrohr ein rascher Strom von trockenem Schwefelwasserstoff und gleichzeitig durch die dritte Oeffnung des Kolbens Stickstoff eingeleitet (alkoholische Sulfidlösungen werden durch Luftsauerstoff leicht zu Thiosulfat oxydiert). Die Bildung des Natriumhydrogensulfids erfolgt nach den Gleichungen



Das Einleiten vom Schwefelwasserstoff wird fortgesetzt bis zur Sättigung. Es wurden dann noch 50 ml Aethanol zugesetzt, um das Hydrogensulfid sicher in Lösung zu halten. Eine Gehaltsbestimmung erfolgte, indem mit einer Pipette 0,2 ml der Lösung entnommen wurden und in eine angesäuerte mit Bicarbonat abgestumpfte Jodlösung gegeben wurden. Das ueberschüssige Jod wurde mit Thiosulfat unter Verwendung von Stärke zurücktitriert.

Verbrauch: 5,55 ml n/10 J<sub>2</sub>-Lösung, das entspricht 15,58 mg NaSH, also insgesamt 13,22 g = 0,23 Mol in 170 ml Lösung.

Ergebnis: Es wurde eine Lösung von 13,22 g Natriumhydrogensulfid NaSH in 170 ml Aethanol erhalten.

## Versuch 9

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit einer alkoholischen Natriumhydrogensulfidlösung.

Durchführung: Die in Versuch 8 bereitete Lösung von Natriumhydrogensulfid in Alkohol wurde mit Methylenchlorid zur Reaktion gebracht. Dazu wurde das Einleitrohr für Schwefelwasserstoff entfernt und an dessen Stelle ein Tropftrichter aufgesetzt. Aus diesem wurden dann 7 ml Methylenchlorid (=0,15 Mol) zugetropft, entsprechend einer Reaktion nach folgendem Schema:



Bei der Zugabe des Methylenchlorids schieden sich geringe Mengen eines feinen, weißen Niederschlags ab. Es handelt sich dabei wohl um das in Alkohol unlösliche Natriumchlorid. Es wurde nun drei Stunden auf 40-50°C erwärmt, wobei sich allmählich ein weißer, voluminöser Niederschlag abschied, der sich so stark ver-

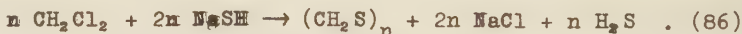
mehrte, daß die Lösung eine breiartige Konsistenz annahm. Dabei entwich aus der Lösung Schwefelwasserstoff.

Ergebnis: Methylenchlorid reagiert mit einer Lösung vom Natriumhydrogensulfid in absolutem Aethanol beim Erwärmen unter Abscheidung eines voluminösen, weißen Niederschlags.

#### Versuch 10

Zweck: Isolierung und Reinigung des Produkts aus Versuch 9 .

Durchführung: Der gebildete dicke Niederschlag wurde auf eine Porzellannutsche gebracht und scharf abgesaugt. Darauf wurde er mit heißem Wasser längere Zeit ausgekocht. Die Menge des Niederschlags verringerte sich dabei stark - das enthaltene Natriumchlorid wurde herausgelöst, was sich durch Fällung vom Chloridionen im Filtrat mit Silbernitrat nachweisen ließ. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gut mit warmen Wasser nachgewaschen und dann nochmals mit verdünnter Salzsäure digeriert, um anhaftenden Schwefelwasserstoff zu entfernen. Es wurde wieder abgesaugt, mit Wasser und dann mit Aether gewaschen und schließlich im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Da die Substanz hartnäckig geringe Mengen Feuchtigkeit fest hielt, wurde sie im Wasserstrahlvakuum einige Zeit auf 80°C erhitzt. Man erhielt ein weißes, voluminöses, amorphes, sehr leichtes Pulver. Die Ausbeute betrug 3,4 g = 64 % der Theorie, bezogen auf Methylenchlorid, entsprechend einer Umsetzung nach



Ergebnis: Es wurden 3,4 g eines weißen, voluminösen, amorphen Pulvers erhalten.

#### Versuch 11

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts aus Versuch 9 .

Durchführung: Eine Elementaranalyse mit metallischem Natrium ergab starken Schwefelgehalt; die Substanz war frei vom Chlor. Die quantitative Schwefelanalyse ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 70,9 mg           | 358,3 mg                   | 69,42 %        |
| 61,7 mg           | 306,2 mg                   | 68,17 %        |

Dies ergibt einen mittleren Schwefelgehalt von 68,79 %.

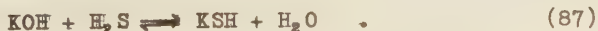
Die Substanz schmolz bei 220-230°C unter Zersetzung. Als Zersetzungsprodukte wurden Kohlenstoff, Schwefel und Schwefelwasserstoff erhalten. Es tritt ein ekliger, knoblauchartiger Geruch auf. Die Substanz ist brennbar. Bei Reaktion mit konzentrierter Salpetersäure erfolgt Zerstörung. Etwa zwei Drittel des enthaltenen Schwefels werden dabei zu Sulfat oxydiert. Mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt beim Erwärmen Verkohlung. Nach längerem Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge läßt sich Sulfid nachweisen, ebenso nach längerem Erhitzen mit Plumbitlösung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist die Substanz unlöslich. Sehr geringe Löslichkeit ist in siedendem Dimethylformamid, Acetanhydrid und Pyridin zu beobachten; etwas löslich ist die Substanz auch in siedendem Nitrobenzol. Eine mehrere Stunden währende Extraktion mit Aceton, um eventuell vorhandenes Trithian herauszulösen, hatte keinen Erfolg: es ging nichts in Lösung.

Ergebnis: Es handelt sich bei dem beschriebenen Produkt um einen hochpolymeren Thioformaldehyd (CH<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>; Fp. 220-230°C (unter Zersetzung), S<sub>erh.</sub> 68,79 %, S<sub>ber.</sub> 69,57 %.

## Versuch 12

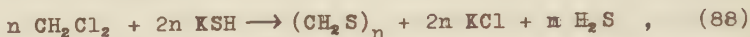
Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung.

Durchführung: Es wurde nach der in HOBEN-WEYL für Alkylthiole angegebenen Vorschrift <sup>117)</sup> verfahren. In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurde 45 g Kaliumhydroxyd in 250 ml 96-proz. Aethanol gelöst und dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es bildet sich Kaliumhydrogensulfid nach



Die Gehaltsbestimmung (vergl. Versuch 8) ergab für 0,2 ml Lösung einen Verbrauch von 11,08 ml n/10 J<sub>2</sub>-Lösung. Das entspricht 42,5 mg KSH, also insgesamt 53,2 g = 0,74 Mol KSH in 250 ml Alkohol.

Es wurden nun 20 ml Methylenchlorid (= 1/3 Mol) zugegeben, entsprechend dem Schema



wobei also ein geringer Ueberschuß von Kaliumhydrogensulfid vorhanden war. Es wurde drei Stunden am Rückfluß erwärmt. Es begann sich alsbald ein weißer Niederschlag abzuscheiden, der sich immer mehr verstärkte. Bis zum Beginn der Abscheidung wurde noch Schwefelwasserstoff eingeleitet, um eine Hydrolyse des Hydrogensulfids nach Gleichung (87) zurückzudrängen. Während der Bildung des Niederschlags entwich aus der Lösung reichlich Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag war äußerst voluminös, so daß die Lösung zu einem dicken Brei erstarrte.

Ergebnis: Methylenchlorid reagiert mit Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung beim Erwärmen unter Abscheidung eines weißen, voluminösen Niederschlags.

### Versuch 13

Zweck: Isolierung und Reinigung des Produkts aus Versuch 12 .

Durchführung: Der Niederschlag wurde auf einer Porzellannutsche abgesaugt und dann mit warmen Wasser behandelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Es handelte sich dabei um Kaliumchlorid. Der Niederschlag wurde dann nochmals mit verdünnter Salzsäure digeriert, abgesaugt, mit Wasser und Aether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhielt ein weißes, voluminöses, sehr leichtes, amorphes Pulver. Die Ausbeute betrug 10,5 g = 68,5 % der Theorie, bezogen auf Methylenchlorid gemäß Gleichung (88). Da in dem Pulver einzelne Kristalle zu erkennen waren, wurde die Substanz in einem Extraktor drei Stunden mit Aceton behandelt. Aus der acetonischen Lösung schieden sich nach dem Erkalten prismenartige Kristalle ab. Nach Abfiltrieren und Verdampfen des Acetons erhielt man insgesamt 2 g dieser Kristalle. Sie wurden aus Benzol umkristallisiert, wobei sie in prächtigen Nadeln anfielen. Der in Aceton unlösliche, amorphe Rück-

stand wurde bei 80°C getrocknet, zuletzt im Vakuum, um die restlichen Mengen anhaftendes Aceton zu entfernen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit Kaliumhydrogensulfid in Alkohol entstehen 10,5 g eines teils amorphen, teils kristallinen Pulvers. Durch Aceton konnten daraus 2 g = 19 % nadel förmige (nach Umkristallisieren aus Benzol) Kristalle abgetrennt werden.

#### Versuch 14

Zweck: Untersuchung und Analyse des amorphen Produkts aus Versuch 13 .

Durchführung: Die Elementaranalyse ergab Schwefel und Freiheit von Chlor. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 51,1 mg           | 255,1 mg                   | 68,58 %        |
| 89,6 mg           | 453,1 mg                   | 69,47 %        |
| 50,6 mg           | 257,4 mg                   | 69,88 %        |

Das ergibt einen mittleren Schwefelgehalt vom 69,31 %.

Die Substanz schmilzt bei etwa 230°C unter Zersetzung. Im Verhalten gegenüber konzentrierter Salpetersäure, Schwefelsäure und Kalilauge sowie in den Lösungseigenschaften entspricht die Substanz dem in Versuch 11 beschriebenen Produkt. Sie ist mit jenem Produkt weitgehend identisch.

Ergebnis: Es handelt sich bei dem hier untersuchten Produkt um einen hochpolymeren Thioformaldehyd  $(CH_2S)_n$  : Fp. 230°C (unter Zersetzung),  $S_{\text{erh.}}$  69,31 %,  $S_{\text{ber.}}$  69,57 %. Es ist identisch mit dem aus Methylenchlorid und Natriumhydrogensulfid erhaltenen Produkt.

#### Versuch 15

Zweck: Untersuchung und Analyse des kristallinen Produkts aus Versuch 13 .

Durchführung: Die Elementaranalyse ergab Schwefel, kein Chlor.

Die quantitative Schwefelbestimmung ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 60,5 mg           | 303,4 mg                   | 68,89 %        |
| 40,3 mg           | 202,0 mg                   | 68,85 %        |

Dies ergibt als Mittelwert 68,87 % S. Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab: 35,0 mg Substanz gelöst in 28,2 g Benzol ergeben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,048°C - das ergibt ein Molekulargewicht von 131,9.

Die Substanz schmolz bei 210°C, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 216°C. Ein Mischschmelzpunkt mit nach E. BAUMANN dargestelltem Trithian (Versuch 84) zeigte keine Depression. Die Substanz war unlöslich in Wasser, löslich in Aceton und Benzol. Eine Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ergab Trimethylentrisulfon.

Ergebnis: Es handelt sich bei dem in Versuch 13 durch Extrahieren mit Aceton erhaltenen kristallinen Produkt um trimeren Thioformaldehyd (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>, 1,3,5-Trithian: Fp. 216°C, Fp<sub>Lit.</sub> 216-218°C, S<sub>erh.</sub> 68,87 %, S<sub>ber.</sub> 69,57 %, MG<sub>erh.</sub> 131,9, MG<sub>ber.</sub> 138,276 .

#### Versuch 16

Zweck: Heterogene Umsetzung von Methylenchlorid mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfid.

Durchführung: Nach der in HOUBEN-WEYL angeführten Vorschrift zur Darstellung von Thioäthern<sup>118)</sup> wurde versucht, Methylenchlorid in heterogener Phase mit wässriger Sulfidlösung zur Reaktion zu bringen. 180 g = 0,75 Mol kristallisiertes Natriumsulfid wurden in 180 ml Wasser in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter gelöst. Es wurden dann 30 ml = 0,5 Mol Methylenchlorid zugetropft. Es war dabei keinerlei Reaktion zu bemerken. Es wurde dann noch fünf Stunden unter ständigem Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung des Erwärmens und Abstellen der Rührers schied sich das Reaktionsgemisch wieder in die zwei Schichten der unveränderten Ausgangsprodukte Methylenchlorid und Natriumsulfidlösung.

Ergebnis: Methylenchlorid reagiert in heterogener Phase auch nicht beim Erwärmen mit wäßriger Natriumsulfidlösung.

### Versuch 17

Zweck: Homogene Umsetzung von Methylenchlorid mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumsulfid.

Durchführung: Zu dem unveränderten Reaktionsgemisch, wie es in Versuch 16 erhalten wurde, wurde soviel Aethanol zugegeben, bis nur noch eine homogene Phase vorlag. Es waren etwa 350 ml Aethanol erforderlich. Nun wurde drei Stunden lang am Rückfluß gekocht. Es schied sich dabei allmählich ein kristalliner Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt und getrocknet. Er fiel in Form glänzender Blättchen an. Die Ausbeute betrug 8,5 g.

Ergebnis: Wird die Mischung von Methylenchlorid und wäßriger Natriumsulfidlösung mit Aethanol homogenisiert, so erfolgt beim Erwärmen Reaktion und Abscheidung eines kristallinen Körpers.

### Versuch 18

Zweck: Untersuchung des Produkts aus Versuch 17 .

Durchführung: Die Substanz schmolz bei 215°C (nach Umkristallisieren aus Benzol). Ein Mischschmelzpunkt mit Trithian (Fp. 216°C) ergab keine Depression.

Die Schwefelbestimmung ergab:

Einwaage Substanz: 49,4 mg,

Auswaage BaSO<sub>4</sub>: 251,0 mg,

Schwefelgehalt: 69,79 %.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab: 55,4 mg Substanz in 28,0 g Benzol gelöst ergeben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,074°C - das ergibt ein Molekulargewicht von 136,4.

Ergebnis: Es handelt sich bei dem Reaktionsprodukt aus Versuch 17 um trimeren Thioformaldehyd (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>, 1,3,5-Trithian. Die Ausbeute beträgt 8,5 g = 36,9 % der Theorie.

### Versuch 19

Zweck: Bestimmung der Löslichkeit von Methylenchlorid in Gemischen von Aethanol und Natriumsulfidlösung.

Durchführung: Zur Ermittlung der günstigsten Mengenverhältnisse für eine homogene Reaktion vom Methylenchlorid mit Natriumsulfid in Gemischen von Aethanol und Wasser wurde nach W. HERZ<sup>119)</sup> die Löslichkeit von Methylenchlorid in Mischungen von Aethanol und 20-proz. Natriumsulfidlösung (100 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml Wasser gelöst, d.s. 33 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in 165 ml Wasser) bestimmt.

Zu einem vorgelegten Gemenge vom Aethanol und Natriumsulfidlösung, das auf konstanter Temperatur gehalten wird, läßt man aus einer Bürette Methylenchlorid unter Rühren mit einem Magnet-rührer tropfen, bis eine Trübung bemerkbar ist. Dies ergibt die Sättigungskonzentration. Durch einen Vorversuch wird zuerst die ungefähre Menge bestimmt. Die Ergebnisse und ihre Auswertung zeigen Tabelle 11 und Abbildung 1 (S. 67).

Nach Tabelle 11 und Abbildung 1 sind zur Homogenisierung von 20 ml Methylenchlorid und 200 ml Natriumsulfidlösung (d.s. 2/3 des Ansatzes von Versuch 16) etwa 170 ml Aethanol notwendig.

Ergebnis: Es wurden die zur Homogenisierung von 20 ml Methylenchlorid und wechselnder Menge Natriumsulfidlösung notwendigen Mengen an 96-proz. Aethanol ermittelt und der Zusammenhang graphisch (Abb. 1) dargestellt.

### Versuch 20

Zweck: Erneute Umsetzung vom Methylenchlorid mit Natriumsulfid in Aethanol-Wasser-Gemisch unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Versuch 19.

Durchführung: Ein Gemisch einer Lösung von 120 g Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  in 120 ml Wasser (= 201 ml 20-proz.  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung) und 200 ml 96-proz. Aethanol (geringer Ueberschuß über die in Versuch 19 ermittelte notwendige Menge) wird mit 20 ml Methylenchlorid (= 1/3 Mol) versetzt. Dieses Gemisch wird nun unter Rühren vier Stunden am Rückfluß erwärmt. Es scheiden sich weiße Kristalle ab. Aus dem vom Niederschlag abgetrennten Filtrat destilliert man den Alkohol ab, wobei sich noch eine zweite Frak-

| $C_2H_5OH$ | $Na_2S$ -Lsg. | Ver-<br>hältnis | $CH_2Cl_2$ | Zur Lösung von 20 ml<br>$CH_2Cl_2$ erforderlich: |               |
|------------|---------------|-----------------|------------|--------------------------------------------------|---------------|
|            |               |                 |            | $C_2H_5OH$                                       | $Na_2S$ -Lsg. |
| 5 ml       | 15 ml         | 1:3             | 0,20 ml    | 500 ml                                           | 1500 ml       |
| 10 ml      | 15 ml         | 1:1,5           | 1,00 ml    | 200 ml                                           | 300 ml        |
| 10 ml      | 15 ml         | 1:1,5           | 1,02 ml    | 196 ml                                           | 294 ml        |
| 10 ml      | 10 ml         | 1:1             | 1,32 ml    | 152 ml                                           | 152 ml        |
| 10 ml      | 10 ml         | 1:1             | 1,38 ml    | 145 ml                                           | 145 ml        |
| 15 ml      | 10 ml         | 1,5:1           | 2,20 ml    | 135 ml                                           | 91 ml         |
| 15 ml      | 10 ml         | 1,5:1           | 2,10 ml    | 143 ml                                           | 95 ml         |
| 20 ml      | 10 ml         | 2:1             | 3,07 ml    | 130 ml                                           | 65 ml         |
| 20 ml      | 10 ml         | 2:1             | 3,10 ml    | 128 ml                                           | 64 ml         |

Tabelle 11 : Löslichkeit von Methylenchlorid in Gemischen von 96-proz. Aethanol und 20-proz. Natriumsulfidlösung.

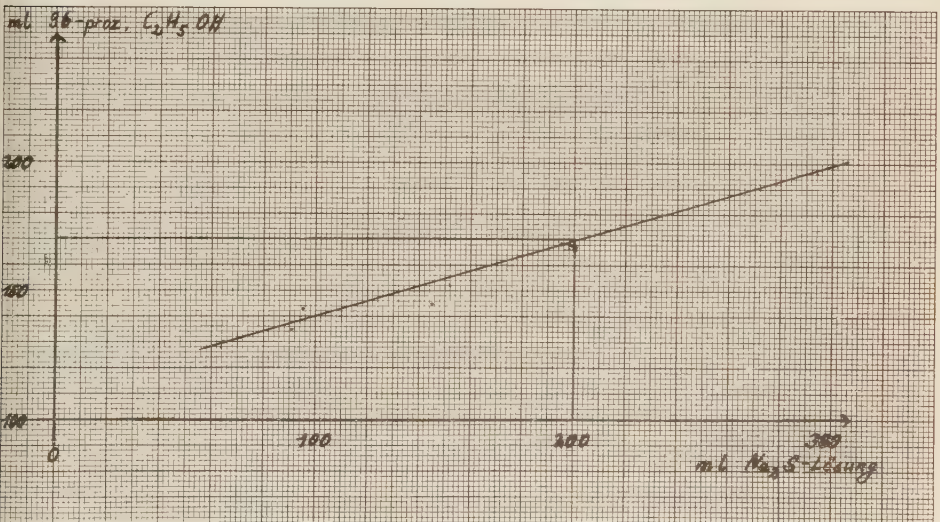


Abbildung 1 : Zur Homogenisierung von 20 ml Methylenchlorid und Natriumsulfidlösung erforderliche Mengen 96-proz. Aethanol.

tion des Trithians abscheidet. Die Ausbeute beträgt 12 g trimerer Thioformaldehyd, d.s. 78,5 % der Theorie.

Ergebnis: Durch Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse kann die Ausbeute an s-Trithian bei der homogenen Reaktion von Methylenchlorid mit Natriumsulfidlösung auf 78,5 % gesteigert werden.

#### Versuch 21

Zweck: Aufarbeitung der Mutterlauge aus Versuch 17 .

Durchführung: Die Mutterlauge aus Versuch 17 wurde im Vakuum eingeeengt, d.h. der enthaltene Alkohol wurde abdestilliert. Es schieden sich dabei noch etwa 1,5 g des trimeren Produkts ab, das in Alkohol eine geringe Löslichkeit besitzt. Es wurde abfiltriert. Dabei wurde bemerkt, daß sich etwa 1-2 ml einer schwereeren öligen Flüssigkeit abgeschieden hatten, die durch das Filter hindurchliefen. Als nun versucht wurde, dieses Oel durch Abdampfen von der wäßrigen Lösung zu trennen, erstarrte es plötzlich. Diese Substanz wurde nun abgesaugt und bei 30°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1,5 g einer wachsartigen Substanz.

Ergebnis: Beim Einengen der Mutterlauge aus Versuch 17 wurde neben weiterem Trithian eine zuerst ölige, dann aber wachsartig erstarrte Substanz erhalten.

#### Versuch 22

Zweck: Untersuchung und Analyse der wachsartigen Substanz aus Versuch 21 .

Durchführung: Die Substanz war von wachsartiger Konsistenz, leicht übelriechend. Sie war löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Methylenchlorid und Chloroform. Sie schmolz bei 42-45°C. Die Elementaranalyse ergab Schwefel; die Substanz war frei von Chlor. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 59,2 mg           | 292,7 mg                   | 67,92 %        |
| 70,9 mg           | 353,9 mg                   | 68,58 %        |

Daraus ergibt sich ein mittlerer Wert von 68,25 % S. Die in Benzol durchgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab:

| Menge Benzol | Einwaage Substanz | $\Delta T$ | Mol.gew. |
|--------------|-------------------|------------|----------|
| 28,1 g       | 94,8 mg           | 0,0947°C   | 181,7    |
| 28,1 g       | 193,9 mg          | 0,1947°C   | 180,7    |

Daraus folgt ein mittleres Molekulargewicht von 181,2.

Nach diesen Analysendaten könnte es sich um einen tetrameren Thioformaldehyd  $(CH_2S)_4$  handeln:  $S_{\text{ber.}}$  69,57 %,  $MG_{\text{ber.}}$  184,368.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit wäßrig-alkoholischer Natriumsulfidlösung wird als Nebenprodukt eine wachsartige Substanz erhalten, die nach den Analysenergebnissen als tetramerer Thioformaldehyd  $(CH_2S)_4$  anzusprechen ist. Fp. 42-45°C. Die Ausbeute war 6,5 %.

### Versuch 23

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumsulfid  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in wäßrigem Methanol.

Durchführung: 60 g Natriumsulfid  $Na_2S \cdot 9H_2O$  werden unter Zusatz von 10 ml Wasser in ihrem Kristallwasser geschmolzen. Nachdem vollständige Lösung erzielt ist, werden 250 ml Methanol zugegeben. Nun werden 21 g = 15,5 ml Methylenchlorid (= 0,25 Mol) unter Rühren zugetropft. Man erwärmt dann fünf Stunden auf dem Wasserbad auf 40-50°C. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Er wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen in eine Extrahierhülse gebracht und im Soxhlet mit Aceton behandelt. Ein beträchtlicher Teil geht dabei in Lösung. Nach dem Abdestillieren des Acetons erhielt man 3 g weißer Kristalle. Der in Aceton unlösliche Anteil war amorph, die Menge betrug 2 g. Das Filtrat des gemischt-kristallin-amorphen Niederschlags wird im Vakuum eingedunstet und mit Wasser aufgenommen, wobei Abscheidung eines schmierigen Produkts erfolgt. Es wird nun mit Aether im Schütteltrichter extrahiert, wobei sich das schmierige Produkt im Aether löst. Der Aether wird im Vakuum verdampft, es bleibt eine geringe Menge - 0,7 g - einer wachsartigen Substanz zurück.

Ergebnis: Die Umsetzung von 21 g Methylenchlorid mit Natriumsulfid in Methanol liefert drei Produkte in verschiedenen Mengen:

- a) 2g in Aceton unlösliches, weißes, amorphes Pulver,
- b) 3g in Aceton lösliche, weiße Kristalle,
- c) 0,7 g weiße, wachsartige Substanz, in Methanol löslich.

#### Versuch 24

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts a) aus Versuch 23.

Durchführung: Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Elementaranalyse ergab Gehalt an Schwefel sowie Freiheit von Chlor. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab:

Einwaage Substanz: 47,2 mg,

Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 236,9 mg,

Schwefelgehalt: 68,95 %.

Die Substanz schmolz bei 225°C unter Zersetzung.

Ergebnis: Es handelt sich bei dem Produkt a) aus Versuch 23, dem amorphen, weißen Pulver um polymeren Thioformaldehyd (CH<sub>2</sub>S)<sub>n</sub>: S<sub>erh.</sub> 68,95 %, S<sub>ber.</sub> 69,57 %. Die Ausbeute war 2 g = 17,4 % der Theorie, bezogen auf Methylenchlorid.

#### Versuch 25

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts b) aus Versuch 23.

Durchführung: Das Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert; man erhält schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 215°C. Ein Mischschmelzpunkt mit Trithian ergab keine Depression. Die quantitative Bestimmung des Schwefelgehalts ergab:

Einwaage Substanz: 36,1 mg,

Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 182,5 mg,

Schwefelgehalt: 69,45 %.

Ergebnis: Bei dem Produkt b) aus Versuch 23, den in Aceton löslichen, weißen Kristallen, handelt es sich um trimeren Thioformaldehyd (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>, 1,3,5-Trithian: Fp. 215°C, S<sub>erh.</sub> 69,45 %, S<sub>ber.</sub> 69,57 %. Die Ausbeute betrug 3 g = 26,1 % der Theorie, bezogen auf Methylenchlorid.

## Versuch 26

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts c) aus Versuch 23.

Durchführung: Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Aether und Benzol löslich. Nach Umkristallisieren aus Benzol betrug der Schmelzpunkt 42-43°C. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 28,6 mg           | 143,4 mg                   | 68,88 %        |
| 42,6 mg           | 210,8 mg                   | 67,98 %        |

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexan (Fp. 6,2°C, K = 20,2) ergab die folgenden Werte:

| Menge Cyclohexan | Einwaage Substanz | $\Delta T$ | Mol.gew. |
|------------------|-------------------|------------|----------|
| 33,55 g          | 36,4 mg           | 0,1110°C   | 197,4    |
| 33,55 g          | 64,7 mg           | 0,2085°C   | 187,3    |

Man erhält also folgende Mittelwerte: 68,43 % S, MG 192,35 .

Nach diesen Ergebnissen handelt es sich bei dem wachsartigen Produkt wieder um tetrameren Thioformaldehyd.

Ergebnis: Auch bei der Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumsulfid in wäbrigem Methanol erhält man als Nebenprodukt in 6,1-proz. Ausbeute den tetrameren Thioformaldehyd (CH<sub>2</sub>S)<sub>4</sub> als ein wachsartiges Produkt (Produkt c) aus Versuch 23): Fp. 42 bis 43°C, S<sub>erh.</sub> 68,43 %, S<sub>ber.</sub> 69,57 %, MG<sub>erh.</sub> 192,35, MG<sub>ber.</sub> 184,368.

## 2. Reaktion von Benzalchlorid mit Sulfiden

### Versuch 27

Zweck: Umsetzung vom Kaliumhydrogensulfid mit Benzalchlorid.

Durchführung: 45 g KOH werden in 250 ml 96-proz. Alkohol gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Zur Vermeidung einer Oxydation des Sulfids wurde in Stickstoffatmosphäre gear-

beitet. Man erhält so eine etwa 3-molare Lösung vom Kaliumhydrogensulfid (vergl. Versuch 12). Dazu werden nun unter Rühren 54 g (=  $1/3$  Mol) Benzalchlorid zugetropft. Nach mehrstündigem Erwärmen am Rückfluß scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, während sich die Lösung rot färbt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser behandelt. Dabei geht ein Teil in Lösung, es handelt sich dabei um Kaliumchlorid, zurück bleibt ein weißer Rückstand. Das rote Filtrat wird mit viel Wasser versetzt, wobei sich eine ölige Substanz abscheidet, die bald farblos erstarrt. Die beiden Substanzen werden aus Alkohol umkristallisiert. Sie sind identisch. Ihr Schmelzpunkt beträgt  $70^{\circ}\text{C}$ . Ein Mischschmelzpunkt ergibt keine Depression. Die Ausbeute beträgt 30 g.

Ergebnis: Die Reaktion von Kaliumhydrogensulfid mit Benzalchlorid in Alkohol liefert eine weiße kristalline Substanz vom Schmelzpunkt  $70^{\circ}\text{C}$ .

#### Versuch 28

Zweck: Analyse und Identifizierung des Produkts aus Versuch 27.

Durchführung: Der Schmelzpunkt ist  $70^{\circ}\text{C}$ . Die Substanz ist gut löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Schwefelanalyse ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage $\text{BaSO}_4$ | Schwefelgehalt |
|-------------------|--------------------------|----------------|
| 85,1 mg           | 164,6 mg                 | 26,57 %        |
| 80,5 mg           | 155,1 mg                 | 26,47 %        |

Das ergibt einen Mittelwert von 26,52 % S. Die Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege in Benzol ergab:

| Menge Benzol | Einwaage Substanz | $\Delta T$              | Mol.gew. |
|--------------|-------------------|-------------------------|----------|
| 38,57 g      | 101,7 mg          | $0,053^{\circ}\text{C}$ | 253,7    |
| 38,57 g      | 165,1 mg          | $0,088^{\circ}\text{C}$ | 248,1    |

Daraus folgt ein mittleres Molekulargewicht von 250,9.

Es handelt sich demnach um Dibenzylidisulfid  $(C_6H_5CH_2)_2S_2$ . Ein Mischschmelzpunkt mit aus Benzylchlorid und Natriumdisulfid hergestelltem Dibenzylsulfid zeigte keine Depression.

Ergebnis: Die in Versuch 27 erhaltene Substanz ist Dibenzylidisulfid  $C_6H_5CH_2-S-S-CH_2C_6H_5$ : Fp.  $70^\circ C$ , Fp. Lit.  $71-72^\circ C$ ,  $S_{erh.}$  26,52 %,  $S_{ber.}$  26,03 %,  $MG_{erh.}$  250,9,  $MG_{ber.}$  246,40.

## Versuch 29

Zweck: Erneute Umsetzung von Benzalchlorid mit Kaliumhydrogensulfid zur Bestimmung des Umsatzes und der Ausbeute an Dithiobenzoat.

Durchführung: In der in Versuch 27 beschriebenen Art wurden 12 g = 10 ml = 0,075 Mol Benzalchlorid mit Kaliumhydrogensulfid umgesetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser ausgelaugt. Das rote Filtrat wurde mit Wasser versetzt, der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert. Die erhaltenen Filtrate wurden vereinigt und dann in einen 500 ml-Meßkolben überführt. Hiervon wurden 5 ml für eine Chloridbestimmung entnommen. Nach Kochen mit konzentrierter Salpetersäure und Abfiltrieren des gebildeten und mit Filterschleim ausgeflockten Schwefels wurde mit Silbernitrat gefällt. Es wurden 183,8 mg AgCl erhalten, das entspricht 4,547 g Chlorid in der Gesamtmenge, d.s. 0,128 Mol. Der Umsatz an Benzalchlorid betrug demnach 85,5 % der eingesetzten Menge.

250 ml des Filtrats wurden etwas eingeengt und mit Bleiacetatlösung versetzt. Es fiel ein rotbrauner Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert und in eine Extraktionshülse übergeführt und dann mit Xylol, in dem Bleidithiobenzoat löslich ist, extrahiert. Man erhielt so 0,305 g  $(C_6H_5CSS)_2Pb$ , d.s. 11 % der nach Gleichung (9) zu erwartenden Menge.

Ergebnis: Unter den angeführten Bedingungen beträgt der Umsatz an Benzalchlorid 85,5 %. Es wurden nur 11 % der nach Gleichung (9) zu erwartenden Menge Bleidithiobenzoat erhalten.

### Versuch 30

Zweck: Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumsulfid in wäßrigem Methanol.

Durchführung: 60 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (= 0,25 Mol) werden unter Zusatz von 10 ml Wasser in ihrem Kristallwasser geschmolzen. Nachdem völlige Lösung erreicht ist, werden 300 ml Methanol zugegeben. Unter Rühren werden 40 g = 30 ml Benzalchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  (= 0,25 Mol) zugetropft. Man erwärmt dann mehrere Stunden am Rückfluß. Die Reaktionsmischung wird dann mit viel Wasser versetzt. Es scheidet sich ein salbenartiges Produkt aus. Durch Umkristallisation mit Alkohol konnte es in zwei kristalline Substanzen getrennt werden: 15 g einer in Aethanol leicht löslichen und 3 g einer in Aethanol schwer löslichen Substanz.

Ergebnis: Die Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumsulfid im Methanol liefert zwei kristalline Produkte in verschiedenen Mengen:

- a) 15 g in Aethanol leichtlösliche, weiße, feine Kristalle,
- b) 3 g in Aethanol schwerlösliche, weiße Kristalle.

### Versuch 31

Zweck: Analyse und Identifizierung des Produkts a) aus Versuch 30.

Durchführung: Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°C. Es sind weiße, sehr feine Kristalle. Die Schwefelanalyse ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage $\text{BaSO}_4$ | Schwefelgehalt |
|-------------------|--------------------------|----------------|
| 74,6 mg           | 145,0 mg                 | 26,71 %        |
| 73,2 mg           | 142,4 mg                 | 26,73 %        |

Eine Molekulargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Weg ergab:

| Menge Benzol | Einwaage Substanz | $\Delta T$ | Mol.gew. |
|--------------|-------------------|------------|----------|
| 41,91 g      | 73,1 mg           | 0,035°C    | 254,2    |
| 41,91 g      | 120,9 mg          | 0,060°C    | 245,2    |

Das ergibt die Mittelwerte: 26,72 % S, Molekulargewicht 249,7. Ein Mischschmelzpunkt mit Dibenzylidisulfid zeigte keine Depression.

Nach diesen Ergebnissen handelt es sich wieder um Dibenzylidisulfid ( $C_6H_5CH_2$ )<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Ergebnis: Das Hauptprodukt der Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumsulfid in wässrigem Methanol ist Dibenzylidisulfid  $C_6H_5CH_2-S-S-CH_2C_6H_5$ : Fp. 68°C, Fp.<sub>Lit.</sub> 70-71°C, S<sub>erh.</sub> 26,72 %, S<sub>ber.</sub> 26,03 %, MG<sub>erh.</sub> 249,7, MG<sub>ber.</sub> 246,40.

### Versuch 32

Zweck: Analyse und Identifizierung von Produkt b) aus Versuch 30.

Durchführung: Die Substanz löst sich nur schwer in heißem Alkohol und ist auch in den übrigen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 224°C. Die Schwefelbestimmung ergab:

Einwaage Substanz: 70,7 mg,

Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 136,9 mg,

Schwefelgehalt: 26,61 %.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab:

15,4 mg Substanz gelöst in 42,42 g Benzol ergaben eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,005°C, das ergibt ein Molekulargewicht von 370,3.

Ergebnis: Bei der Reaktion von Benzalchlorid mit Natriumsulfid in wässrigem Methanol wird in geringer Menge auch β-Trithiobenzaldehyd ( $C_6H_5CHS$ )<sub>3</sub> erhalten: Fp. 224°C, Fp.<sub>Lit.</sub> 225°C, S<sub>erh.</sub> 26,61 %, S<sub>ber.</sub> 26,24 %, MG<sub>erh.</sub> 370,3, MG<sub>ber.</sub> 366,55.

### Versuch 33

Zweck: Umsetzung von Benzalchlorid mit wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in Aethanol.

Durchführung: 6 g Natrium werden in 170 ml Aethanol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man erhält so eine etwa 1,35-molare Lösung von Natriumhydrogensulfid (s. Versuch 8). Man gibt nun 18,5 g = 0,115 Mol Benzalchlorid zu und kocht am Rückfluß. Nach einiger Zeit scheidet

sich ein weißer Niederschlag ( $\text{NaCl}$ ) aus, die Lösung färbt sich rot. Nach 3-4 Stunden wird filtriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es scheidet sich ein rötliches Öl ab, das fettig erstarrt. Es wird zur Entfernung von anhaftendem Benzalchlorid mit Wasserdampf behandelt. Man erhält dann als Rückstand ein rotes Öl, das nach einiger Zeit unter Farbaufhellung erstarrt, jedoch noch sehr schmierig ist. Ein Teil davon wurde auf einen Tonteller abgepresst und konnte so von dem roten Öl befreit werden. Man erhielt ein fast weißes, festes Produkt. Der andere Teil des schmierigen Produkts wurde auf eine Fritte gebracht und abgesaugt. Man erhielt so ein rotes Öl. Die Ausbeuten waren 8,5 g des weißen Produkts und 1,5 g rotes Öl.

Ergebnis: Die Umsetzung von Natriumhydrogensulfid mit Benzalchlorid in wasserfreiem Äthanol liefert eine weiße, kristalline Substanz und ein rotes Öl.

#### Versuch 34

Zweck: Analyse und Identifizierung der weißen, kristallinen Substanz aus Versuch 33.

Durchführung: Die Substanz schmilzt bei  $65^{\circ}\text{C}$ . Die Schwefelanalyse ergibt:

Einwaage Substanz: 58,7 mg,

Auswaage  $\text{BaSO}_4$  : 109,0 mg,

Schwefelgehalt: 25,51 %.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung ergaben 29,7 mg Substanz gelöst in 38,1 g Benzol eine Depression von  $0,016^{\circ}\text{C}$ ; das ergibt ein Molekulargewicht von 248,5.

Ergebnis: Die kristalline Substanz aus Versuch 33 ist wieder Dibenzylidisulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$ .

#### Versuch 35

Zweck: Analyse und Identifizierung des roten Öls aus Versuch 33.

Durchführung: Das Öl konnte im Hochvakuum nicht destilliert werden. Es zersetzte sich über  $200^{\circ}\text{C}$ . Es wurden folgende Analysenwerte erhalten:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 89,4 mg           | 217,3 mg                   | 33,38 %        |
| 71,3 mg           | 177,1 mg                   | 34,12 %        |

| Einwaage Substanz | Auswaage CO <sub>2</sub> | Auswaage H <sub>2</sub> O | C-Gehalt | H-Gehalt |
|-------------------|--------------------------|---------------------------|----------|----------|
| 4,475 mg          | 9,770 mg                 | 1,970 mg                  | 59,58 %  | 4,93 %   |
| 4,230 mg          | 9,370 mg                 | 2,030 mg                  | 60,45 %  | 5,37 %   |

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab:

| Menge Benzol | Einwaage Substanz | T       | Mol.gew. |
|--------------|-------------------|---------|----------|
| 48,00 g      | 33,4 mg           | 0,014°C | 253,5    |
| 48,00 g      | 269,5 mg          | 0,105°C | 272,7    |

Man erhält somit folgende Mittelwerte:

33,75 % S, 60,02 % C, 5,15 % H, Mol.gew. 263,1.

Demnach ist diese Substanz Dibenzyltrisulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Dibenzyltrisulfid stellt weiße Kristalle vom Fp. 49°C dar. Das hier erhaltene Produkt ist wohl durch etwas Dithiobenzoesäureester (rote Farbe) verunreinigt, so daß es lange Zeit nicht kristallisierte. Erst nach mehreren Wochen kristallisierten langsam weiße Kristalle aus vom Fp. 38-43°C. Aus der alkoholischen Lösung konnte mit einer alkoholischen Silbernitratlösung ein Niederschlag erhalten werden mit dem Zersetzungspunkt 94°C, der sich am Licht sehr rasch dunkel färbt, wie es für Dibenzyltrisulfid <sup>37)</sup> beschrieben wird.

<sup>37)</sup> Die in dieser Arbeit aufgeführten C-H-Analysen wurden in dankenswerter Weise in den Mikroanalytischen Laboratorien im Institut für Organische Chemie der Universität München bzw. im Max-Planck-Institut für Kohleforschung Mülheim (Ruhr) bzw. Dr.Ing. A. SCHOELLER Kronach/Ofr. angefertigt.

Ergebnis: Das rote Oel aus Versuch 33 konnte als Dibenzyltrisulfid  $C_6H_5CH_2-S-S-S-CH_2C_6H_5$  erkannt werden:

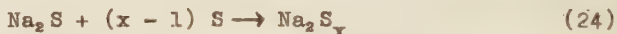
|                    |           |                    |           |
|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
| Fp.                | 38-43°C , | Fp <sub>Lit.</sub> | 49°C ,    |
| S <sub>erh.</sub>  | 33,75 % , | S <sub>ber.</sub>  | 34,58 % , |
| C <sub>erh.</sub>  | 60,02 % , | C <sub>ber.</sub>  | 60,40 % , |
| H <sub>erh.</sub>  | 5,15 % ,  | H <sub>ber.</sub>  | 5,02 % ,  |
| MG <sub>erh.</sub> | 263,1 ,   | MG <sub>ber.</sub> | 278,46 .  |

### 3. Reaktion von Methylenchlorid mit Polysulfiden

#### Versuche 36 - 42

Zweck: Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumpolysulfiden  $Na_2S_x$  .

Durchführung: 60 g = 0,25 Mol  $Na_2S \cdot 9H_2O$  werden im Kristallwasser geschmolzen und dann wird entsprechend Gleichung (24) Schwefel zugegeben.



Dies wurde durchgeführt für  $x = 2 - 8$  . Es wurden also zugegeben:

|            |         |                |
|------------|---------|----------------|
| Versuch 36 | $x = 2$ | 8 g Schwefel,  |
| Versuch 37 | $x = 3$ | 16 g Schwefel, |
| Versuch 38 | $x = 4$ | 24 g Schwefel, |
| Versuch 39 | $x = 5$ | 32 g Schwefel, |
| Versuch 40 | $x = 6$ | 40 g Schwefel, |
| Versuch 41 | $x = 7$ | 48 g Schwefel, |
| Versuch 42 | $x = 8$ | 56 g Schwefel. |

Nachdem sich der Schwefel vollkommen gelöst hatte, wurden die so erhaltenen Polysulfidlösungen mit 300 ml Methanol verdünnt. In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter wurden nun unter Rühren und Erwärmen auf 40-50°C jeweils 21 g = 15,5 ml Methylenchlorid (= 0,25 Mol) zugegeben und etwa vier Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Es hatte sich dann ein Niederschlag ausgeschieden und in der Lösung war Chlorid nachweisbar. Man erhielt einen Niederschlag, der als gelbliche, zähe Masse anfiel. Er wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgelaugt, mit Schwefelkohlenstoff zur Lösung geringer Mengen Schwefel behandelt und ge-

trocknet. Man erhielt zähe, gelbgrüne, gummiartige Massen. Im Fall  $x = 2$  erhielt man ein graues Pulver. Die Substanzen hielten hartnäckig geringe Mengen Feuchtigkeit fest und etwas Natriumchlorid eingeschlossen. Sie wurden in flüssiger Luft stark gekühlt, wobei sie hart und spröde wurden, im Mörser zerkleinert und dann mit Wasser mehrmals ausgelaugt. Zum Trocknen wurden die Substanzen zwei Stunden auf  $110^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die plastischen Massen werden dabei sehr weich und elastisch; es lassen sich lange Fäden ziehen. Nach dem Abkühlen liegt wieder die vorherige Konsistenz vor. Die Ausbeuten betragen gemäß Gleichung (25) in

|            |         |                |
|------------|---------|----------------|
| Versuch 36 | $x = 2$ | 11 g = 56,1 %, |
| Versuch 37 | $x = 3$ | 19 g = 69,3 %, |
| Versuch 38 | $x = 4$ | 28 g = 78,7 %, |
| Versuch 39 | $x = 5$ | 32 g = 73,6 %, |
| Versuch 40 | $x = 6$ | 42 g = 81,4 %, |
| Versuch 41 | $x = 7$ | 48 g = 80,6 %, |
| Versuch 42 | $x = 8$ | 57 g = 84,4 %. |



Ergebnis: Die Umsetzung von Methylenchlorid mit Natriumpolysulfiden liefert im Falle des Disulfids ein graues Pulver, in den anderen Fällen zähe, gelbgrüne Massen. Die Ausbeuten liegen zwischen 56 und 85 %.

#### Versuch 43

Zweck: Schwefelanalysen der Methylene polysulfide.

Durchführung: In der üblichen Weise (Aufschluß nach B. WURTSCHMITT <sup>115</sup>)) wurde der Schwefel quantitativ bestimmt. Es ergab sich:

| Substanz                | Einwaage Substanz | Auswaage $\text{BaSO}_4$ | Schwefelgehalt |
|-------------------------|-------------------|--------------------------|----------------|
| $\text{CH}_2\text{S}_2$ | 62,4 mg           | 369,2 mg                 | 81,28 %        |
|                         | 54,1 mg           | 323,3 mg                 | 82,09 %        |
| $\text{CH}_2\text{S}_3$ | 89,3 mg           | 558,0 mg                 | 85,84 %        |
|                         | 59,4 mg           | 372,9 mg                 | 86,24 %        |

| Substanz                       | Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|--------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| CH <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 86,4 mg           | 562,9 mg                   | 89,50 %        |
|                                | 41,2 mg           | 269,3 mg                   | 89,81 %        |
| CH <sub>2</sub> S <sub>5</sub> | 117,4 mg          | 779,8 mg                   | 91,24 %        |
|                                | 91,5 mg           | 603,9 mg                   | 90,67 %        |
| CH <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 83,5 mg           | 559,5 mg                   | 92,05 %        |
|                                | 123,2 mg          | 830,5 mg                   | 92,60 %        |
| CH <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | 86,3 mg           | 574,9 mg                   | 91,52 %        |
|                                | 114,8 mg          | 769,4 mg                   | 92,06 %        |
| CH <sub>2</sub> S <sub>8</sub> | 72,9 mg           | 498,5 mg                   | 93,94 %        |
|                                | 120,7 mg          | 825,1 mg                   | 93,91 %        |

**Ergebnis:** Man erhält Schwefelgehalte, die in Anbetracht der schwierigen Reinigung der Produkte eine befriedigende Uebereinstimmung mit den theoretischen Werten zeigen.

| Substanz                       | ermittelter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|--------------------------------|----------------------|------------------------|
| CH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 81,68 %              | 82,06 %                |
| CH <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 86,04 %              | 87,28 %                |
| CH <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 89,65 %              | 90,14 %                |
| CH <sub>2</sub> S <sub>5</sub> | 90,95 %              | 91,95 %                |
| CH <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 92,32 %              | 93,21 %                |
| CH <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | 91,79 %              | 94,12 %                |
| CH <sub>2</sub> S <sub>8</sub> | 93,92 %              | 94,82 %                |

#### Versuch 44

**Zweck:** Bestimmung des Aschegehalts der Methylenpolysulfide

**Durchführung:** Die Abweichungen der Analysenwerte vom theoretischen Gehalt an Schwefel betragen bis zu 2,5 %. In Anbetracht der schwierigen Reinigung - die Substanzen halten hartnäckig

Natriumchlorid eingeschlossen - ist dies eine befriedigende Uebereinstimmung. Um jedoch einen Anhaltspunkt für die Größe dieser anorganischen Verunreinigungen zu haben und so den wirklichen Schwefelgehalt zu bestimmen, wurden die Substanzen verbrannt und der Rückstand = Asche bestimmt. Man erhielt folgende Werte:

| Substanz                | Einwaage Substanz | Auswaage Asche | Aschegehalt |
|-------------------------|-------------------|----------------|-------------|
| $\text{CH}_2\text{S}_2$ | 589,7 mg          | 2,0 mg         | 0,34 %      |
| $\text{CH}_2\text{S}_3$ | 490,6 mg          | 10,9 mg        | 2,22 %      |
| $\text{CH}_2\text{S}_4$ | 721,7 mg          | 7,3 mg         | 1,01 %      |
| $\text{CH}_2\text{S}_5$ | 721,0 mg          | 7,5 mg         | 1,04 %      |
| $\text{CH}_2\text{S}_6$ | 568,5 mg          | 6,4 mg         | 1,13 %      |
| $\text{CH}_2\text{S}_7$ | 605,3 mg          | 14,7 mg        | 2,43 %      |
| $\text{CH}_2\text{S}_8$ | 571,5 mg          | 6,3 mg         | 1,10 %      |

Ergebnis: Die Aschegehalte der Methylenpolysulfide betragen bis zu 2,5 %. Unter Berücksichtigung des Aschenwerts ergeben sich nahezu theoretische Werte für den Schwefelgehalt.

| Substanz                | korrigierter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| $\text{CH}_2\text{S}_2$ | 81,96 %               | 82,06 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_3$ | 87,79 %               | 87,28 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_4$ | 90,56 %               | 90,14 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_5$ | 91,90 %               | 91,95 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_6$ | 93,38 %               | 93,21 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_7$ | 94,29 %               | 94,12 %                |
| $\text{CH}_2\text{S}_8$ | 94,96 %               | 94,82 %                |

#### Versuch 45

Zweck: Bestimmung der Dichte der Methylenpolysulfide.

Durchführung: Die Dichte der plastischen Methylenpolysulfidmassen wurde auf folgende Weise bestimmt: eine Probe habe das Gewicht a; sie wird an einem Faden in ein Gefäß mit Wasser von 20°C gehängt und dann das um den Auftrieb verminderte Gewicht b

festgestellt. Die Dichte berechnet man dann wie folgt:

$$s = \frac{a}{a - b}$$

da Auftrieb = Volumen, wenn die Dichte des Wassers in erster Näherung = 1 angenommen wird. Man erhielt folgende Daten:

| Substanz                       | Gewicht | Volumen  | Dichte     |
|--------------------------------|---------|----------|------------|
| CH <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 2,18 g  | 0,75 ccm | 2,91 g/ccm |
| CH <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 1,05 g  | 0,47 ccm | 2,23 g/ccm |
| CH <sub>2</sub> S <sub>5</sub> | 1,97 g  | 0,84 ccm | 2,35 g/ccm |
| CH <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 2,00 g  | 0,88 ccm | 2,27 g/ccm |
| CH <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | 3,13 g  | 1,36 ccm | 2,30 g/ccm |
| CH <sub>2</sub> S <sub>8</sub> | 3,43 g  | 1,57 ccm | 2,19 g/ccm |

Ergebnis: Die Dichte der plastischen Methylpolysulfide liegt zwischen 2 und 3 g/ccm.

#### Versuch 46

Zweck: Studium der thermischen Zersetzung der Methylpolysulfide.

Durchführung: Die thermische Zersetzung der Methylpolysulfide wurde im Stickstoffstrom bei langsamen Erwärmen in einem Paraffinbad durchgeführt. Um entstehende flüchtige Stoffe auszukondensieren, wurde eine auf -20°C gekühlte Falle vorgeschaltet. Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff wurde der Gasstrom dann durch eine Aufschlammung von CdCO<sub>3</sub> geleitet (Abb. 2).

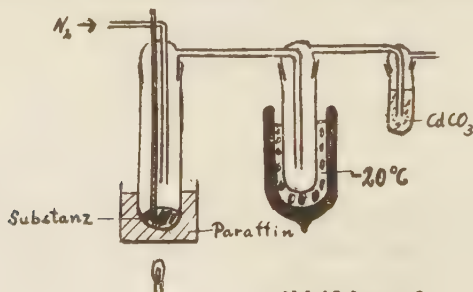


Abbildung 2

Es ergab sich:

|                         |   |                                      |                                                                                                                                                                 |
|-------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_2\text{S}_2$ | - | 105-110°C<br>140°C<br>150°C<br>200°C | Erweichen, Aufblähen,<br>Beginn der $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung,<br>es sublimiert Schwefel ab,<br>Beginn der Dunkelfärbung = Kohlen-<br>stoffabscheidung; |
| $\text{CH}_2\text{S}_3$ | - | 160°C<br>190-205°C                   | Aufblähen,<br>Entwicklung von $\text{H}_2\text{S}$ , Abscheidung von<br>Schwefel und Kohlenstoff;                                                               |
| $\text{CH}_2\text{S}_4$ | - | 155°C<br>175-190°C                   | Aufblähen,<br>Entwicklung von $\text{H}_2\text{S}$ , Abscheidung<br>von S und C ;                                                                               |
| $\text{CH}_2\text{S}_5$ | - | 125-130°C<br>175-190°C               | Aufblähen,<br>vollständige Zersetzung zu<br>$\text{H}_2\text{S}$ , S und C ;                                                                                    |
| $\text{CH}_2\text{S}_6$ | - | 125-130°C<br>175-190°C               | Aufblähen,<br>vollständige Zersetzung zu<br>$\text{H}_2\text{S}$ , S und C ;                                                                                    |
| $\text{CH}_2\text{S}_7$ | - | 120°C<br>170-180°C                   | Aufblähen,<br>Zersetzung zu $\text{H}_2\text{S}$ , S und C ;                                                                                                    |
| $\text{CH}_2\text{S}_8$ | - | 150°C<br>200°C                       | Aufblähen,<br>vollständige Zersetzung.                                                                                                                          |

$\text{CH}_2\text{S}_3$  -  $\text{CH}_2\text{S}_8$  werden schon bei geringem Erwärmen zunehmend weicher und zerfließlicher.  $\text{CH}_2\text{S}_5$  und  $\text{CH}_2\text{S}_6$  verhalten sich schon in der Kälte wie hochviskose Flüssigkeiten. Bringt man sie in Stücken in ein Gefäß, so sind sie nach ein paar Stunden zu einem kompakten Klumpen zusammengeflossen, der die vorgegebene Form ausfüllt. In allen Fällen entstanden bei der Zersetzung noch Spuren flüchtiger, äußerst übelriechender Stoffe.

Ergebnis: Die Methylenpolysulfide zersetzen sich beim Erhitzen zu Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kohlenstoff; daneben werden Spuren sehr übelriechender, flüchtiger Substanzen erhalten.

#### 4. Reaktion von Benzalchlorid mit Polysulfiden

##### Versuche 47 - 53

Zweck: Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden  $\text{Na}_2\text{S}_x$ .

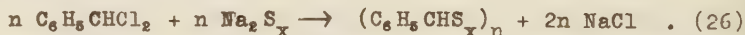
Durchführung: 60 g = 0,25 Mol  $\text{Na}_2\text{S}_x \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  werden im Kristallwasser geschmolzen und dann wird die der Gleichung (24) entsprechende Menge Schwefel zugegeben.



Die Versuche wurden durchgeführt für  $x = 2 - 8$ . Somit wurden also zugegeben:

|            |         |                |
|------------|---------|----------------|
| Versuch 47 | $x = 2$ | 8 g Schwefel,  |
| Versuch 48 | $x = 3$ | 16 g Schwefel, |
| Versuch 49 | $x = 4$ | 24 g Schwefel, |
| Versuch 50 | $x = 5$ | 32 g Schwefel, |
| Versuch 51 | $x = 6$ | 40 g Schwefel, |
| Versuch 52 | $x = 7$ | 48 g Schwefel, |
| Versuch 53 | $x = 8$ | 56 g Schwefel. |

Nachdem sich der Schwefel vollständig gelöst hatte, wurde mit 300 ml Methanol verdünnt. Im stöchiometrischen Verhältnis wurden dann jeweils 40 g = 0,25 Mol Benzalchlorid zugetropft und unter Rühren die Mischung drei bis vier Stunden am Rückfluß gekocht. Es schieden sich rötliche, zähe Massen aus. Die Lösung wurde abgesehen und der Rückstand zur Entfernung von anhaftendem bzw. eingeschlossenem Natriumchlorid mehrmals mit Wasser ausgekocht. Es wurden so mehr oder weniger zähe, gelbe bis rotbraune Massen erhalten, gemäß der Gleichung



Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei etwa 100°C. Die Ausbeuten betragen:

|            |         |                |
|------------|---------|----------------|
| Versuch 47 | $x = 2$ | 30 g = 78,0 %, |
| Versuch 48 | $x = 3$ | 40 g = 85,8 %, |
| Versuch 49 | $x = 4$ | 46 g = 84,3 %, |
| Versuch 50 | $x = 5$ | 60 g = 96,0 %, |
| Versuch 51 | $x = 6$ | 68 g = 96,3 %, |

Versuch 52      $x = 7$      73 g = 92,8 %,

Versuch 53      $x = 8$      80 g = 92,5 %.

Ergebnis: Die Umsetzung von Benzalchlorid mit Natriumpolysulfiden in wässrigem Methanol liefert zähe, gelbe bis rote Massen mit Ausbeuten zwischen 78 und 96 %.

#### Versuch 54

Zweck: Analysen der erhaltenen Produkte.

Durchführung: Die Analysen ergaben die folgenden Werte:

| Substanz                                       | Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>2</sub> | 45,9 mg           | 142,1 mg                   | 42,53 %        |
|                                                | 69,8 mg           | 219,0 mg                   | 43,10 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>3</sub> | 65,3 mg           | 254,9 mg                   | 53,62 %        |
|                                                | 70,0 mg           | 274,3 mg                   | 53,84 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>4</sub> | 86,7 mg           | 399,4 mg                   | 63,28 %        |
|                                                | 72,6 mg           | 333,7 mg                   | 63,14 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>5</sub> | 79,5 mg           | 379,0 mg                   | 65,49 %        |
|                                                | 89,4 mg           | 429,4 mg                   | 65,98 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>6</sub> | 114,6 mg          | 591,2 mg                   | 70,87 %        |
|                                                | 77,8 mg           | 409,5 mg                   | 72,30 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>7</sub> | 110,1 mg          | 589,7 mg                   | 73,58 %        |
|                                                | 101,8 mg          | 556,2 mg                   | 75,05 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>8</sub> | 101,5 mg          | 556,6 mg                   | 75,33 %        |
|                                                | 100,9 mg          | 565,2 mg                   | 76,95 %        |

Nach diesen Analysenergebnissen scheinen die Produkte teilweise nicht ganz einheitlich zu sein. Sie enthalten mehr Schwefel, als der theoretischen Zusammensetzung entspricht.

Ergebnis: Die erhaltenen Produkte enthalten mehr Schwefel als

der theoretischen Zusammensetzung entspricht.

| Substanz      | ermittelter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|---------------|----------------------|------------------------|
| $C_6H_5CHS_2$ | 42,82 %              | 41,58 %                |
| $C_6H_5CHS_3$ | 53,73 %              | 51,63 %                |
| $C_6H_5CHS_4$ | 63,21 %              | 58,72 %                |
| $C_6H_5CHS_5$ | 65,74 %              | 64,00 %                |
| $C_6H_5CHS_6$ | 71,59 %              | 68,08 %                |
| $C_6H_5CHS_7$ | 74,32 %              | 71,35 %                |
| $C_6H_5CHS_8$ | 76,14 %              | 74,00 %                |

### Versuch 55

Zweck: Reinigung der Benzalpolysulfide.

Durchführung: Da die Analysenwerte zu hoch lagen, wurde vermutet, daß die Produkte noch elementaren Schwefel enthielten. Es wurde versucht, diesen zu entfernen. Die Benzalpolysulfide wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösungen wurden dann mit farbloser Ammonsulfidlösung geschüttelt, wobei der elementare Schwefel vom Ammonsulfid aufgenommen wurde. Die Schwefelkohlenstofflösungen wurden dann mit Wasser nachgewaschen und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Man erhielt die Produkte so als zähe, rote Öle zurück. Zur Entfernung von anhaftendem, nicht umgesetzten Benzalchlorid wurde mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt so geleeartige Produkte, die bei längerem Stehen glasig erstarren zu spröden, amorphen Massen.

Ergebnis: Durch Ammoniumsulfid wurde elementarer Schwefel entfernt, durch Wasserdampfdestillation anhaftendes Benzalchlorid.

### Versuch 56

Zweck: Analyse der gereinigten Benzalpolysulfide.

Durchführung: In der üblichen Weise wurden Schwefelanalysen durchgeführt. Es ergab sich:

| Substanz                                       | Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>2</sub> | 40,7 mg           | 126,6 mg                   | 42,73 %        |
|                                                | 63,4 mg           | 195,2 mg                   | 42,29 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>3</sub> | 87,0 mg           | 334,0 mg                   | 52,74 %        |
|                                                | 57,3 mg           | 217,5 mg                   | 52,14 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>4</sub> | 180,8 mg          | 809,3 mg                   | 61,49 %        |
|                                                | 98,5 mg           | 427,9 mg                   | 59,67 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>5</sub> | 86,3 mg           | 402,3 mg                   | 64,04 %        |
|                                                | 56,2 mg           | 262,0 mg                   | 64,04 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>6</sub> | 73,7 mg           | 366,3 mg                   | 68,28 %        |
|                                                | 58,7 mg           | 295,6 mg                   | 69,19 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>7</sub> | 88,5 mg           | 462,0 mg                   | 71,71 %        |
|                                                | 106,0 mg          | 562,0 mg                   | 72,83 %        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>8</sub> | 224,4 mg          | 1214,8 mg                  | 74,54 %        |
|                                                | 76,7 mg           | 415,5 mg                   | 74,42 %        |

**Ergebnis:** Nach eingehender Reinigung der Benzalpolysulfide erhält man Analysenwerte, die im Rahmen der Fehlergrenzen den theoretischen Werten sehr nahe kommen.

| Substanz                                       | ermittelter S-Gehalt | theoretischer S-Gehalt |
|------------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>2</sub> | 42,51 %              | 41,58 %                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>3</sub> | 52,44 %              | 51,63 %                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>4</sub> | 60,58 %              | 58,72 %                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>5</sub> | 64,04 %              | 64,00 %                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>6</sub> | 68,74 %              | 68,09 %                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>7</sub> | 72,27 %              | 71,35 %                |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>8</sub> | 74,48 %              | 74,00 %                |

### Versuch 57

Zweck: Bestimmung der Dichte der Benzalpolysulfide.

Durchführung: In der selben Weise, wie in Versuch 45 beschrieben, wurden auch die Dichten der Benzalpolysulfide bestimmt.

| Substanz      | Gewicht | Volumen  | Dichte     |
|---------------|---------|----------|------------|
| $C_6H_5CHS_2$ | 0,42 g  | 0,16 ccm | 2,62 g/ccm |
| $C_6H_5CHS_3$ | 0,81 g  | 0,23 ccm | 3,52 g/ccm |
| $C_6H_5CHS_4$ | 0,58 g  | 0,18 ccm | 3,23 g/ccm |
| $C_6H_5CHS_5$ | 0,43 g  | 0,18 ccm | 2,39 g/ccm |
| $C_6H_5CHS_6$ | 0,38 g  | 0,16 ccm | 2,37 g/ccm |
| $C_6H_5CHS_7$ | 1,13 g  | 0,45 ccm | 2,51 g/ccm |
| $C_6H_5CHS_8$ | 0,78 g  | 0,32 ccm | 2,44 g/ccm |

Ergebnis: Die Dichten der Benzalpolysulfide liegen alle in der gleichen Größenordnung bei 2,5 bis 3,5 g/ccm.

### 5. Sulfitabbau der Methylen- und Benzalpolysulfide

#### Versuch 58

Zweck: Sulfitabbau der Methylenpolysulfide.

Durchführung: In einem Kölbchen wurden zu etwa 50-100 mg Substanz 20 ml Aceton und 30 ml 10-proz. Sulfitlösung, die etwa 2 % Natriumhydroxyd enthielt, gegeben. Es wurde mehrere Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde von der nicht umgesetzten Substanz abfiltriert. Das Filtrat wurde mit drei Spatelspitzen voll Cadmiumcarbonat versetzt zur Abscheidung des Sulfids als Cadmiumsulfid. Nach etwa 45 Minuten wird abfiltriert und der Niederschlag gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 30 ml Formalin versetzt und nach Ansäuern mit Essigsäure und Zugabe von Stärke mit n/10 Jodlösung titriert, bis die Blaufärbung etwa eine Minute erhalten bleibt. Der Niederschlag ( $CdS$  und  $CdCO_3$ ) wird zu angesäuerter Jodlösung gegeben und im verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln 30 Minuten stehen gelassen. Dann wird nach Zusatz von Stärke mit n/10 Thiosulfatlösung das überschüssige Jod bis zur Entfärbung zurücktitriert.

| Substanz                       | umgesetzte Menge | J <sub>Thios.</sub> | J <sub>Sulf.</sub> | $\frac{J_{Thio.}}{J_{Sulf.}}$ | x    |
|--------------------------------|------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------|------|
| CH <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 3,8 mg           | 0,45 ml             | 0,95 ml            | 0,47                          | 1,94 |
|                                | 16,1 mg          | 1,90 ml             | 3,72 ml            | 0,51                          | 2,02 |
|                                | 33,3 mg          | 4,44 ml             | 8,31 ml            | 0,53                          | 2,06 |
| CH <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 3,0 mg           | 0,50 ml             | 0,55 ml            | 0,91                          | 2,82 |
|                                | 18,8 mg          | 3,21 ml             | 3,31 ml            | 0,97                          | 2,94 |
|                                | 66,9 mg          | 10,73 ml            | 10,78 ml           | 0,99                          | 2,98 |
| CH <sub>2</sub> S <sub>4</sub> | 20,2 mg          | 4,22 ml             | 2,85 ml            | 1,48                          | 3,96 |
|                                | 36,1 mg          | 7,32 ml             | 4,81 ml            | 1,51                          | 4,02 |
|                                | 78,5 mg          | 15,62 ml            | 11,21 ml           | 1,40                          | 3,80 |
| CH <sub>2</sub> S <sub>5</sub> | 22,3 mg          | 4,95 ml             | 2,57 ml            | 1,93                          | 4,86 |
|                                | 26,3 mg          | 5,90 ml             | 2,96 ml            | 1,99                          | 4,98 |
|                                | 46,5 mg          | 10,30 ml            | 5,07 ml            | 2,03                          | 5,06 |
| CH <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | 20,5 mg          | 5,10 ml             | 2,07 ml            | 2,46                          | 5,92 |
|                                | 22,5 mg          | 5,50 ml             | 2,28 ml            | 2,41                          | 5,82 |
|                                | 49,3 mg          | 12,43 ml            | 4,87 ml            | 2,55                          | 6,10 |
| CH <sub>2</sub> S <sub>7</sub> | 28,8 mg          | 7,12 ml             | 2,35 ml            | 3,03                          | 7,06 |
|                                | 36,5 mg          | 9,20 ml             | 3,05 ml            | 3,02                          | 7,04 |
|                                | 53,6 mg          | 13,50 ml            | 4,45 ml            | 3,04                          | 7,08 |
| CH <sub>2</sub> S <sub>8</sub> | 15,5 mg          | 4,05 ml             | 1,15 ml            | 3,52                          | 8,04 |
|                                | 44,9 mg          | 11,35 ml            | 3,28 ml            | 3,46                          | 7,92 |
|                                | 49,6 mg          | 12,54 ml            | 3,67 ml            | 3,42                          | 7,84 |

Ergebnis: Durch Sulfitabbau konnte die Länge der Schwefelketten in den Methylenpolysulfiden bestimmt werden. Es wurden annähernd die theoretischen Werte gefunden.

# Versuch 59

Zweck: Sulfitabbau der Benzalpolysulfide.

Durchführung: Es wurde genauso, wie es im Versuch 58 beschrieben ist, verfahren.

| Substanz                                       | umgesetzte Menge | J <sub>Thios.</sub> | J <sub>Sulf.</sub> | $\frac{J_{Thio.}}{J_{Sulf.}}$ | x    |
|------------------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------|------|
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>2</sub> | 23,8 mg          | 1,55 ml             | 3,06 ml            | 0,51                          | 2,02 |
|                                                | 37,4 mg          | 2,30 ml             | 5,11 ml            | 0,45                          | 1,90 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>3</sub> | 31,5 mg          | 3,45 ml             | 3,30 ml            | 1,04                          | 3,08 |
|                                                | 16,9 mg          | 1,80 ml             | 1,82 ml            | 0,99                          | 2,98 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>4</sub> | 77,8 mg          | 10,65 ml            | 7,30 ml            | 1,46                          | 3,92 |
|                                                | 32,3 mg          | 4,50 ml             | 2,88 ml            | 1,56                          | 4,12 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>5</sub> | 20,0 mg          | 3,20 ml             | 1,62 ml            | 1,97                          | 4,94 |
|                                                | 25,0 mg          | 4,02 ml             | 2,00 ml            | 2,01                          | 5,02 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>6</sub> | 20,5 mg          | 3,67 ml             | 1,46 ml            | 2,51                          | 6,02 |
|                                                | 52,8 mg          | 9,38 ml             | 3,76 ml            | 2,49                          | 5,98 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>7</sub> | 47,8 mg          | 9,13 ml             | 3,06 ml            | 2,98                          | 6,96 |
|                                                | 33,6 mg          | 6,46 ml             | 2,15 ml            | 3,01                          | 7,02 |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHS <sub>8</sub> | 82,1 mg          | 16,55 ml            | 4,73 ml            | 3,50                          | 8,00 |
|                                                | 28,0 mg          | 5,68 ml             | 1,62 ml            | 3,51                          | 8,02 |

Ergebnis: Durch Sulfitabbau konnte auch die Länge der Schwefelketten in den Benzalpolysulfiden bestimmt werden. Es wurden annähernd die theoretischen Werte gefunden.

## 6. Viskositätsmessungen von Benzalpolysulfidlösungen

### Versuch zur Bestimmung der Molekülgröße

#### Versuch 60

**Zweck:** Molekulargewichtsbestimmung von Benzaldisulfid.

**Durchführung:** Die Molekulargewichtsbestimmung von Benzaldisulfid  $(C_6H_5CHS_2)_n$  wurde kryoskopisch in Cyclohexan (Fp.  $6,2^\circ C$ ,  $K = 20,2$ ) durchgeführt:

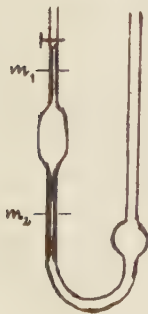
51,6 mg Substanz gelöst in 27,02 g Cyclohexan ergaben eine Depression von  $0,005^\circ C$ , das entspricht einem Molekulargewicht von 7715. Da das Molekulargewicht der monomeren Einheit  $(C_6H_5CHS_2)$  154,25 beträgt, ergibt sich der Polymerisationsgrad  $n$  zu 50.

**Ergebnis:** Durch Bestimmung in Cyclohexan wurde das Molekulargewicht von Benzaldisulfid zu 7715 ermittelt; der Polymerisationsgrad ergab sich damit zu 50.

#### Versuch 61

**Zweck:** Bestimmung der Viskosität von Lösungen der Benzalpolysulfide in Schwefelkohlenstoff.

**Durchführung:** Die Benzalpolysulfide wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Viskosität dieser Lösungen wurde durch Messung der Durchlaufgeschwindigkeit in einem Viskosimeter nach W. OSTWALD (Abb. 3) gemessen. Für dieses Viskosimeter gilt



$$\eta = A t - \frac{B}{t}$$

$A$  und  $B$  sind Gefäßkonstanten. Sie werden durch Eichung mit Wasser ermittelt.

| $T$          | $\eta_{H_2O}$ | $t$   |
|--------------|---------------|-------|
| $22^\circ C$ | 0,9626        | 34,4" |
| $46^\circ C$ | 0,5926        | 26,7" |

Abbildung 3 : OSTWALD-Viskosimeter.

Es folgt hieraus:  $A = 0,0368,$

$B = 10,41 .$

Es wurde die Viskosität des reinen Lösungsmittels und der Lösungen der Benzalpolysulfide bei drei verschiedenen Konzentrationen gemessen (Tabelle 12). Aus den gemessenen Werten wurde

$$\eta_r = \frac{\nu}{\nu_0} , \quad \eta_{sp} = \eta_r - 1 , \quad \frac{\eta_{sp}}{c}$$

berechnet ( $c$  in Grundmol/l). Ferner ist in Tabelle 12 noch  $\log \eta_r$

angegeben. Auf graphischem Wege durch Auftragen von  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  gegen  $\eta_{sp}$  wird die Grenzviskosität  $Z = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$  ermittelt.

$\frac{\eta_{sp}}{c}$  gegen  $\eta_{sp}$  ergibt eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt den gesuchten Grenzwert darstellt, während  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  gegen  $c$  eine

gekrümmte Kurve ergeben würde <sup>120</sup>). Ferner wird  $\log \eta_r$  gegen  $c$  ( $c$  in g/100 ml) aufgetragen und so die Neigung dieser Kurve im Schnittpunkt mit der Ordinate ermittelt ( $\tan \alpha$ ) zur Berechnung der Eigenviskosität  $K$ . Es ergibt sich aus den Zeichnungen (Abbildungen 4-17):

| Verbindung    | $Z$   | $\tan \alpha$ |
|---------------|-------|---------------|
| $C_6H_5CHS_2$ | 0,505 | 0,0140        |
| $C_6H_5CHS_3$ | 0,657 | 0,0154        |
| $C_6H_5CHS_4$ | 0,854 | 0,0160        |
| $C_6H_5CHS_5$ | 0,851 | 0,0144        |
| $C_6H_5CHS_6$ | 1,065 | 0,0162        |
| $C_6H_5CHS_7$ | 1,065 | 0,0142        |
| $C_6H_5CHS_8$ | 1,115 | 0,0138        |

Ergebnis: Mit dem Ostwald-Viskosimeter wurde die Viskosität von Lösungen der Benzalpolysulfide in Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Auf graphischem Weg wurde die Grenzviskosität sowie die Neigung der Kurve  $\log \eta_r = f(c)$  im Schnittpunkt mit der Ordinate ermittelt, woraus die Eigenviskosität berechnet werden kann.

| Substanz                           | $\frac{c}{[\text{Mol/l}]}$ | $\frac{t}{[\text{sec}]}$ | $\nu$ | $\eta_r$ | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c}$ | $\frac{c}{[\text{g/100ml}]}$ | $\log \eta_r$ |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------|----------|-------------|-----------------------|------------------------------|---------------|
| $\text{CS}_2$                      |                            | 21,2                     | 0,293 |          |             |                       |                              |               |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_2$ | 0,836                      | 23,5                     | 0,427 | 1,459    | 0,459       | 0,55                  | 12,88                        | 0,1641        |
|                                    | 0,418                      | 22,3                     | 0,358 | 1,224    | 0,224       | 0,53                  | 6,44                         | 0,0878        |
|                                    | 0,164                      | 21,6                     | 0,317 | 1,083    | 0,083       | 0,51                  | 2,52                         | 0,0346        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_3$ | 0,564                      | 23,4                     | 0,421 | 1,440    | 0,440       | 0,78                  | 10,50                        | 0,1584        |
|                                    | 0,282                      | 22,2                     | 0,352 | 1,204    | 0,204       | 0,72                  | 5,25                         | 0,0806        |
|                                    | 0,151                      | 21,7                     | 0,323 | 1,102    | 0,102       | 0,68                  | 2,80                         | 0,0422        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_4$ | 0,458                      | 23,4                     | 0,421 | 1,440    | 0,440       | 0,96                  | 10,00                        | 0,1584        |
|                                    | 0,229                      | 22,2                     | 0,352 | 1,204    | 0,204       | 0,89                  | 5,00                         | 0,0806        |
|                                    | 0,115                      | 21,7                     | 0,323 | 1,102    | 0,102       | 0,89                  | 2,50                         | 0,0422        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_5$ | 0,568                      | 23,8                     | 0,444 | 1,518    | 0,518       | 0,91                  | 14,20                        | 0,1813        |
|                                    | 0,284                      | 22,4                     | 0,364 | 1,244    | 0,244       | 0,86                  | 7,10                         | 0,0948        |
|                                    | 0,142                      | 21,8                     | 0,329 | 1,124    | 0,124       | 0,87                  | 3,55                         | 0,0508        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_6$ | 0,374                      | 23,6                     | 0,432 | 1,477    | 0,477       | 1,28                  | 10,54                        | 0,1694        |
|                                    | 0,187                      | 22,3                     | 0,358 | 1,224    | 0,224       | 1,20                  | 5,27                         | 0,0878        |
|                                    | 0,094                      | 21,7                     | 0,323 | 1,102    | 0,102       | 1,09                  | 2,65                         | 0,0422        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_7$ | 0,544                      | 24,6                     | 0,487 | 1,668    | 0,668       | 1,23                  | 17,04                        | 0,2222        |
|                                    | 0,272                      | 22,8                     | 0,387 | 1,320    | 0,320       | 1,18                  | 8,52                         | 0,1206        |
|                                    | 0,136                      | 21,9                     | 0,336 | 1,147    | 0,147       | 1,08                  | 4,26                         | 0,0596        |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_8$ | 0,358                      | 23,6                     | 0,432 | 1,477    | 0,477       | 1,33                  | 12,40                        | 0,1694        |
|                                    | 0,179                      | 22,3                     | 0,358 | 1,224    | 0,224       | 1,25                  | 6,20                         | 0,0878        |
|                                    | 0,090                      | 21,7                     | 0,323 | 1,102    | 0,102       | 1,14                  | 3,10                         | 0,0422        |

Tabelle 12 : Ergebnisse und Auswertung der Viskositätsmessungen der Benzalpolysulfidlösungen in Schwefelkohlenstoff (Versuch 61).

$\frac{\eta_{sp}}{c}$   $C_6H_5CHS_{12}$

0,55

0,50

$\frac{\eta_{sp}}{c}$

0,45

0,70

0,65

$\frac{\eta_{sp}}{c}$

0,55

0,80

0,65

$\frac{\eta_{sp}}{c}$

0,60

0,80

0,65

$C_6H_5CHS_{12}$

$C_6H_5CHS_{12}$

$C_6H_5CHS_{12}$

$C_6H_5CHS_{12}$

$\frac{\eta_{sp}}{c}$

$C_6H_5CHS_{12}$

1,10

1,10

$\frac{\eta_{sp}}{c}$

$C_6H_5CHS_{12}$

1,20

1,10

$\frac{\eta_{sp}}{c}$

$C_6H_5CHS_{12}$

1,30

1,10

$C_6H_5CHS_{12}$

$C_6H_5CHS_{12}$

$C_6H_5CHS_{12}$

$C_6H_5CHS_{12}$

Abbildung 4 - 10 :  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  gegen  $\eta_{sp}$ , zur Ermittlung der Grenzviskosität (Versuch 61).

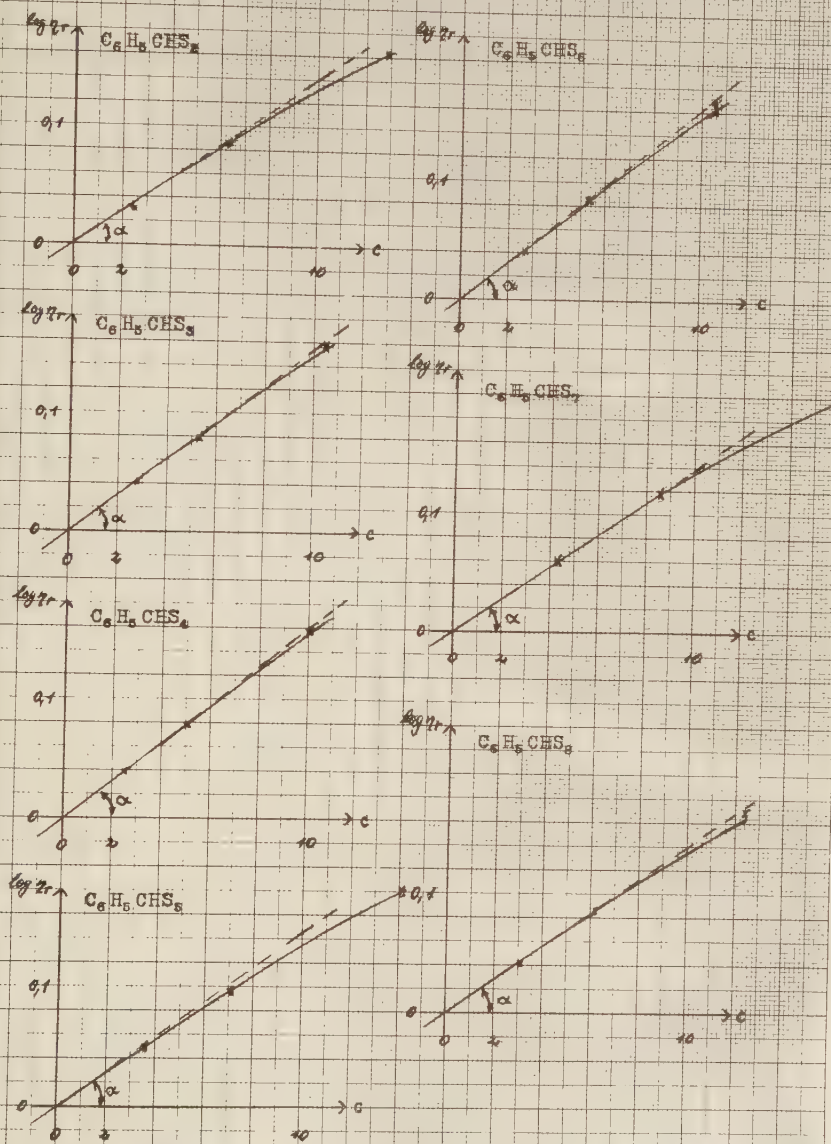


Abbildung 11 - 17:  $\log \eta_r$  gegen  $c$ , zur Ermittlung der Eigenviskosität (Versuch 61).

## 7. Reaktion von Benzaldehyd mit Sulfanen

### Versuche 62/63

Zweck: Bereitung von rohem Wasserstoffpersulfid nach I. BLOCH und F. HOEHN <sup>53</sup>).

Durchführung: 100 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  werden mit 18 g (Versuch 62) bzw. 45 g (Versuch 63) Schwefel am Wasserbad bis zur vollständigen Schmelze erwärmt. Man erhält so Natriumpolysulfidlösungen der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_{2,35}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{S}_{4,35}$ . Diese Lösungen werden mit Wasser auf 200 ml verdünnt und in einen Tropftrichter übergeführt. In dünnen Strahl läßt man dann die Lösungen in ein großes Becherglas einlaufen, in welchem sich ein Ueberschuß von mit Eis verdünnter Salzsäure (1 Teil Eis und 1 Teil  $\text{HCl}$ ,  $d = 1,19$ ) befindet, wobei die Salzsäure außen mit Kältemischung gekühlt wird. Es ist die Einhaltung der Temperatur vom  $-10$  bis  $0^\circ\text{C}$  und starkes Rühren der Säure erforderlich. Es bildet sich jeweils eine weißliche, gegen Schluß gelb werdende Emulsion, aus welcher sich ein gelbes Oel am Boden absetzt. Diese Oele werden im Scheidetrichter abgetrennt. Alle Gefäße, die mit dem Rohöl in Berührung kommen, müssen vorher mit konzentrierter Salzsäure ausgedämpft werden. Die Ausbeuten betragen 14 g bzw. 27 g, d.s. 43,7 % bzw. 45,9 % der Theorie.

Ergebnis: Durch Eingießen von Natriumpolysulfidlösungen in konzentrierte Salzsäure werden Rohsulfane erhalten.

### Versuche 64/65

Zweck: Umsetzung der Rohsulfane mit Benzaldehyd nach F. HOEHN und I. BLOCH <sup>54</sup>).

Durchführung: Die oben (Versuche 62/63) erhaltenen Rohöle wurden in je 100 ml Benzol gelöst, je 15 g gepulvertes Zinkchlorid wurden eingetragen und unter kräftigem Umschütteln je 20 g Benzaldehyd in mehreren Portionen zugegeben. Die auftretende Erwärmung wurde durch Wasserkühlung gemäßigt. Nach einstündigem Stehen wurden nochmals je 5 g  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur zeigten sich unten im Kolben hellrote Pasten, darüber zähflüssige, trübe, gelbe Massen, die sich

beim Erwärmen auf dem Wasserbad vermehrten. Die oben befindlichen Lösungen waren klar bernsteingelb. Es wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann etwas heißes Wasser zugegeben und etwa drei Stunden mit Wasserdampf behandelt. Zurück blieben zähflüssige, orangebraune Harze, welche beim Eingießen in kaltes Wasser amorph und glasig erstarrten. Die Ausbeuten waren 27 g = 90 % bzw. 38 g = 87 % der Theorie, bezogen auf das Rohsulfan, gemäß Gleichung (89).



Ergebnis: Mit Ausbeuten von 90 % bzw. 87 % werden bei der Umsetzung von Benzaldehyd mit Rohsulfanen von zwei verschiedenen Zusammensetzungen rotbraune, amorphe, glasige Massen erhalten.

### Versuch 66

Zweck: Schwefelanalyse und Untersuchung der in den Versuchen 64/65 dargestellten Produkte.

Durchführung: Die erhaltenen Harze waren in Benzol, Chloroform, Äther und Cyclohexan nur sehr schlecht, in Schwefelkohlenstoff verhältnismäßig leicht löslich. Sie wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösungen mit Ammonsulfidlösung geschüttelt, um eventuell vorhandenen elementaren Schwefel zu entfernen. Nach Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurden dann Analysen durchgeführt.

| Substanz              | Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-----------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| x = 2,35<br>(Vers.64) | 52,4 mg           | 165,7 mg                   | 43,44 %        |
| x = 4,35<br>(Vers.65) | 69,1 mg           | 308,5 mg                   | 61,33 %        |

Diesen Analysenwerten entsprechen die Zusammensetzungen

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_{2,2}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHS}_{4,5}$ .

Molekulargewichtsbestimmungen konnten infolge der zu geringen Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

Die Substanz erweichen bei 80°C und zersetzen sich über 120°C.

Ergebnis: Die erhaltenen Harze haben die Zusammensetzungen  $(C_6H_5CHS_{2,2})_n$  bzw.  $(C_6H_5CHS_{4,2})_n$ .

### Versuch 67

Zweck: Viskositätsmessungen der Lösungen der Harze aus den Versuchen 64/65.

Durchführung: Es wurde genauso, wie es im Versuch 61 beschrieben wurde, verfahren. Es ergab sich:

| Substanz          | $\frac{c}{[Mol/l]}$ | $\frac{t}{[sec]}$ | $\nu$ | $\eta_r$ | $\eta_{sp}$ | $\frac{\eta_{sp}}{c}$ | $\frac{c}{[g/100ml]}$ | $\log \eta_r$ |
|-------------------|---------------------|-------------------|-------|----------|-------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| $C_6H_5CHS_{2,2}$ | 0,658               | 23,8              | 0,444 | 1,518    | 0,518       | 0,78                  | 10,50                 | 0,1813        |
|                   | 0,329               | 22,4              | 0,364 | 1,244    | 0,244       | 0,74                  | 5,25                  | 0,0948        |
|                   | 0,165               | 21,8              | 0,329 | 1,124    | 0,124       | 0,75                  | 2,63                  | 0,0508        |
| $C_6H_5CHS_{4,2}$ | 0,352               | 23,1              | 0,404 | 1,379    | 0,379       | 1,08                  | 8,20                  | 0,1396        |
|                   | 0,176               | 22,1              | 0,347 | 1,183    | 0,183       | 1,04                  | 4,10                  | 0,0730        |
|                   | 0,088               | 21,6              | 0,317 | 1,083    | 0,083       | 0,95                  | 2,05                  | 0,0346        |

Aus den Zeichnungen (Abb. 18-21) folgt:

| Substanz          | Z     | $tg \alpha$ |
|-------------------|-------|-------------|
| $C_6H_5CHS_{2,2}$ | 0,731 | 0,0198      |
| $C_6H_5CHS_{4,2}$ | 0,941 | 0,0180      |

Ergebnis: Es wurde die Viskosität von Lösungen der Harze aus Benzaldehyd und Sulfanen in Schwefelkohlenstoff bestimmt bei drei verschiedenen Konzentrationen und daraus auf graphischem Wege die Grenzviskosität und die Neigung der Kurve  $\log \eta_r = f(c)$  im Schnittpunkt mit der Ordinate ermittelt.

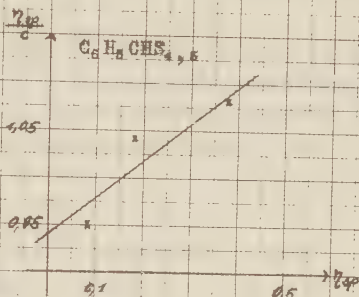
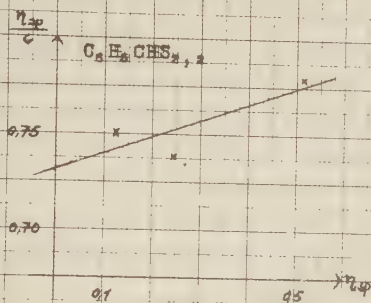


Abbildung 18-19 :  $\frac{\eta_{sp}}{c}$  gegen  $\eta_{sp}$  zur Ermittlung der Grenzviskosität (Versuch 67).

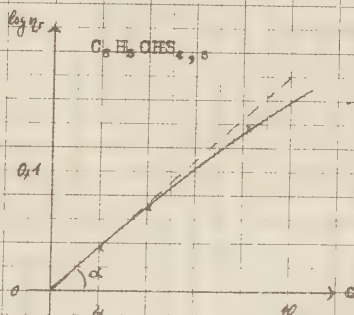
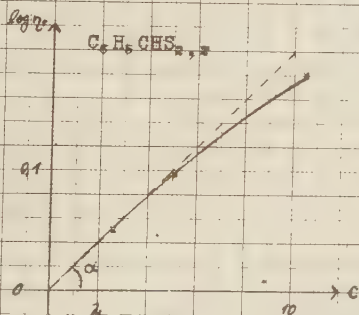


Abbildung 20-21 :  $\log \eta_r$  gegen  $c$  zur Ermittlung der Eigenviskosität (Versuch 67).

## 8. Reaktion vom Aethylidenchlorid mit Alkalisulfiden

### Versuch 68

Zweck: Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumhydrogensulfid.

Durchführung: Es wurde wie beim Methylenchlorid und beim Benzalchlorid verfahren (Versuche 8/9 und 33). Zu der aus 6 g Natrium bereiteten Hydrogensulfidlösung wurden 11,4 g Aethylidenchlorid getropft. Trotz mehrtägigem Kochen zeigte sich keine Abscheidung von Natriumchlorid. Wurde dann das Reaktionsgemisch mit viel Wasser versetzt, so schied sich das Aethylidenchlorid wieder aus.

Ergebnis: Unter den beschriebenen Bedingungen reagiert Aethylidenchlorid nicht mit Natriumhydrogensulfid.

### Versuch 69

Zweck: Umsetzung von Aethylidenchlorid und Natriumsulfid in Methanol.

Durchführung: Nach der beim Methylenchlorid und beim Benzalchlorid beschriebenen Weise (Versuche 23 und 30) wurde versucht 60 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit 24,5 g  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  umzusetzen. Trotz tagelangem Kochen trat auch hier keine Reaktion ein.

Ergebnis: Aethylidenchlorid reagiert unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Natriumsulfid.

### Versuch 70

Zweck: Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Kaliumhydrogensulfid.

Durchführung: In der üblichen Weise (Versuche 12 bzw. 27) wurde eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrogensulfid aus 45 g KOH in 250 ml 96-proz. Alkohol bereitet. Dazu wurden 33 g = 28 ml = 0,33 Mol Aethylidenchlorid gegeben. Es wurde achtzehn Stunden gekocht. Es hatte sich eine geringe Menge eines weißen Niederschlags gebildet, der abgesaugt wurde. Er war in Wasser löslich und enthielt Chlorid. Das Filtrat wurde eingedampft und dann mit Wasser wieder aufgenommen. Man erhielt etwa 1 g eines in Wasser unlöslichen, gelblichen, festen Produkts.

Ergebnis: Aus der Umsetzung vom Aethylidenchlorid mit Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung erhält man im sehr geringer Ausbeute ein festes Produkt.

### Versuch 71

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts aus Versuch 70.

Durchführung: Das Produkt ist in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform sehr schlecht, in Schwefelkohlenstoff etwas besser löslich. Es erweicht bei 80°C und wird bei 103°C zähflüssig. Es zersetzt sich ab 125°. Die Schwefelanalyse ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 52,25 mg          | 81,9 mg                    | 21,53 %        |
| 40,15 mg          | 60,6 mg                    | 20,73 %        |

Die Substanz enthielt Chlor, die Analyse ergab:

Einwaage Substanz: 24,6 mg,

Auswaage AgCl : 6,1 mg,

Chlorgehalt: 6,13 %.

Die C-H-Analyse ergab:

| Einwaage Substanz | Auswaage CO <sub>2</sub> | Auswaage H <sub>2</sub> O | C-Gehalt | H-Gehalt |
|-------------------|--------------------------|---------------------------|----------|----------|
| 4,087 mg          | 7,220 mg                 | 2,340 mg                  | 48,21 %  | 6,41 %   |
| 5,070 mg          | 8,865 mg                 | 2,790 mg                  | 47,72 %  | 6,16 %   |

Das ergibt die folgenden Mittelwerte:

47,97 % C, 6,29 % H, 21,13 % S, 6,13 % Cl

und 18,48 % O (aus der Differenz zu 100).

Daraus folgt die Bruttoformel  $C_{46}H_{72}S_8O_{13}Cl_2$ .

Versetzt man die gesättigte alkoholische Lösung dieses Produkts mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so erhält man einen flockigen hellbraunen Niederschlag. Er wurde abfiltriert. Man erhielt ein hellbraunes Pulver, das beim Erhitzen bei etwa 120°C verpuffte. Die Analysen ergaben:

Einwaage Substanz: 63,4 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub>: 48,9 mg,  
Schwefelgehalt: 10,60 %.

Einwaage Substanz: 73,3 mg,  
Auswaage AgCl : 36,7 mg,  
Silbergehalt: 37,68 %.

Das ergibt ein Verhältnis S : Ag = 1 : 1 . Für eine Verbindung C<sub>46</sub>H<sub>72</sub>S<sub>8</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>.8AgNO<sub>3</sub> ergibt sich 10,18 % S und 34,25 % Ag.

Ergebnis: Für die erhaltene Substanz wurde eine Bruttoformel C<sub>46</sub>H<sub>72</sub>S<sub>8</sub>O<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub> ermittelt. Die Verbindung bildet mit Silbernitrat eine Additionsverbindung mit Ag : S = 1 : 1 .

### Versuch 72

Zweck: Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumsulfid im Bombenrohr.

Durchführung: 4,95 g = 4,2 ml = 0,05 Mol CH<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub> und 12 g = 0,05 Mol Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O wurden in ein Bombenrohr gegeben. Als Lösungsvermittler wurden noch 10 ml Methanol zugegeben. Dann wurde fünf Stunden im Bombenofen auf 120°C erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde nach beendetem Versuch mit Wasser versetzt. Es schied sich eine braune, schmierige Masse ab. Sie war in Aether löslich und wurde daher mit Aether aufgenommen. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieb eine geringe Menge eines rotbraunen Pulvers. Die Ausbeute war etwa 1 g.

Ergebnis: Die Reaktion von Aethylidenchlorid mit Natriumsulfid im Bombenrohr ergibt ein rotbraunes Pulver.

### Versuch 73

Zweck: Untersuchung und Analyse des Produkts aus Versuch 72.

Durchführung: Das Produkt war in Aether, Benzol, Aceton löslich, in Schwefelkohlenstoff gut löslich. Es sintert bei 80°C unter Erweichen und zersetzt sich über 100°C. Die Analysen ergaben:  
Einwaage Substanz: 26,4 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 47,7 mg,  
Schwefelgehalt: 24,82 %.

Einwaage Substanz: 4,890 mg,  
Auswaage  $\text{CO}_2$  : 10,645 mg,  
Auswaage  $\text{H}_2\text{O}$  : 3,110 mg,  
Kohlenstoffgehalt: 59,41 %,  
Wasserstoffgehalt: 7,12 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab bei 140,3 mg Substanz gelöst in 37,0 g Benzol eine Depression von  $0,040^\circ\text{C}$ ; das entspricht einem Molekulargewicht von 483,5 .

Aus den angeführten Analysendaten wurde folgende Bruttoformel ermittelt:  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{S}_4\text{O}_3$  .

Ergebnis: Für das erhaltene rotbraune Pulver wurde die Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{S}_4\text{O}_3$  ermittelt.

## 9. Reaktion von Aethylidenchlorid mit Polysulfiden

### Versuche 74 - 76

Zweck: Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumpolysulfiden in methanolischer Lösung.

Durchführung: Es wurde verfahren, wie in den Versuchen 36-42 bzw. 47-53 beschrieben: aus 60 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mit 8 g (16 g, 24 g) Schwefel bereitetes  $\text{Na}_2\text{S}_2$  ( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ) wurde in 300 ml Methanol gelöst und mit 24,5 g = 21 ml = 0,25 Mol  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Es erfolgte keine nennenswerte Reaktion. Nach Verdünnen mit Wasser schieden sich nur äußerst geringe Mengen von undefinierbaren, braunschwarzen, klebrigen Ölen ab.

Ergebnis: Aethylidenchlorid reagiert mit methanolischen Polysulfidlösungen nicht in nennenswertem Maße.

### Versuche 77 - 79

Zweck: Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumpolysulfiden im Bombenrohr.

Durchführung: 4,95 g = 4,2 ml = 0,05 Mol Aethylidenchlorid und 12 g = 0,05 Mol  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wurden zusammen mit 1,6 g = 0,05 Mol (3,2 g = 0,1 Mol, 4,8 g = 0,15 Mol) Schwefel in ein Bombenrohr

gegeben. Als Lösungsvermittler wurden noch 10 ml Methanol zugegeben. Dann wurde fünf Stunden auf  $100^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Der rotbraune Inhalt des Rohrs wurde dann mit Wasser versetzt. Es schieden sich braune, harzige Produkte ab.

Ergebnis: Die Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumpolysulfiden im Bombenrohr führt zu braunen Harzen.

#### Versuch 80

Zweck: Isolierung und Untersuchung des Produkts aus Versuch 77 .

Durchführung: Das erhaltene Harz wurde in Aether aufgenommen. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein braunes, sehr zähes Oel zurück. Die Schwefelanalyse ergab:

Einwaage Substanz: 84,4 mg,

Auswaage  $\text{BaSO}_4$  : 435,4 mg,

Schwefelgehalt : 70,87 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexan ergab bei 37,7 mg Substanz in 35,85 g Cyclohexan eine Depression von  $0,030^{\circ}\text{C}$ ; dem entspricht ein Molekulargewicht von 708,1 .

Für eine Verbindung  $\text{CH}_3\text{CHS}_2$  berechnet sich ein Schwefelgehalt von 69,57 % und eine Molekulargewicht von 92,18. Es handelt sich demnach hier um ein oktameres Produkt  $(\text{CH}_3\text{CHS}_2)_8$  ( $\text{MG}_{\text{ber.}} 737,44$ ).

Ein Sulfitabbau (vergl. Versuch 58) ergab:

Einwaage Substanz: 21,7 mg,

Verbrauch n/10  $\text{J}_2$  für Thiosulfat: 2,59 ml,

Verbrauch m/10  $\text{J}_2$  für Sulfid: 4,41 ml,

Schwefelkettenlänge:  $n = 2,17$ .

Ergebnis: Aus der Umsetzung von Aethylidenchlorid und Natriumdisulfid im Bombenrohr erhält man ein braunes, zähes Oel der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{CHS}_2)_8$ .

#### Versuch 81

Zweck: Isolierung und Untersuchung des Produkts aus Versuch 78 .

Durchführung: Das Harz wurde in Aether aufgenommen. Es löste sich jedoch nicht alles. Nach Verdampfen des Aethers erhielt man ein braunes, zähes Oel (Produkt a). Der in Aether unlösliche Anteil

war in Schwefelkohlenstoff löslich. Die Schwefelkohlenstofflösung wurde mit Ammonsulfidlösung geschüttelt, um eventuell vorhandenen elementaren Schwefel zu entfernen. Dann wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Es hinterblieb eine zähe, braune Masse (Produkt b).

Schwefelanalysen:

| Produkt | Einwaage Substanz | Auswaage $\text{BaSO}_4$ | Schwefelgehalt |
|---------|-------------------|--------------------------|----------------|
| a       | 27,6 mg           | 154,9 mg                 | 77,10 %        |
| b       | 45,8 mg           | 272,9 mg                 | 81,84 %        |

Sulfitabbau:

| Produkt | Einwaage Substanz | $J_{\text{Thios.}}$ | $J_{\text{Sulf.}}$ | x    |
|---------|-------------------|---------------------|--------------------|------|
| a       | 19,3 mg           | 3,12 ml             | 3,13 ml            | 2,99 |
| b       | 30,3 mg           | 4,20 ml             | 2,92 ml            | 3,88 |

Molekulargewichtsbestimmungen konnten infolge zu geringer Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

Für  $\text{CH}_3\text{CHS}_3$  ergibt sich ein Gehalt von 77,43 % S. 81,84 % S entsprechen einer Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{CHS}_{3,9})$ .

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumtrisulfid im Bombenrohr erhält man ein zähes braunes Oel  $(\text{CH}_3\text{CHS}_3)_n$  und eine zähe, braune Masse  $(\text{CH}_3\text{CHS}_{3,9})_n$ .

## Versuch 82

Zweck: Isolierung und Untersuchung des Produkts aus Versuch 79..

Durchführung: In der selben Weise, wie es in Versuch 81 beschrieben wurde, wurden wieder zwei Produkte gewonnen:

- a) ein braunes Oel,
- b) eine braune, zähe Masse.

Schwefelanalysen:

| Produkt | Einwaage Substanz | Auswaage $\text{BaSO}_4$ | Schwefelgehalt |
|---------|-------------------|--------------------------|----------------|
| a       | 34,9 mg           | 210,5 mg                 | 82,87 %        |
| b       | 55,1 mg           | 231,0 mg                 | 87,51 %        |

Sulfitabbau:

| Produkt | Einwaage Substanz | J <sub>Thios.</sub> | J <sub>Sulf.</sub> | x    |
|---------|-------------------|---------------------|--------------------|------|
| a       | 18,1 mg           | 3,49 ml             | 2,20 ml            | 4,16 |
| b       | 36,9 mg           | 8,50 ml             | 3,48 ml            | 5,88 |

Für  $\text{CH}_3\text{CHS}_4$  ergibt sich ein Schwefelgehalt von 82,04 %.

87,51 % S entsprechen einer Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{CHS}_{6,1}$ .

Molekulargewichtsbestimmungen konnten infolge zu geringer Löslichkeit nicht durchgeführt werden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Aethylidenchlorid mit Natriumtetrasulfid im Bombenrohr erhält man ein zähes braunes Oel ( $\text{CH}_3\text{CHS}_4$ )<sub>n</sub> und eine zähe, braune Masse ( $\text{CH}_3\text{CHS}_{6,1}$ )<sub>n</sub>.

Versuch 83

Zweck: Hochvakuumdestillation der Aethylidenpolysulfide.

Durchführung: Die in den Versuchen 80 - 82 beschriebenen polymeren Aethylidenpolysulfide wurden einer Hochvakuum-Crack-Destillation unterworfen. In einem HUISGEN-Kölbchen wurden sie im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mm Hg) langsam erhitzt. Bei 80-100°C sublimierte etwas Schwefel ab. Bei 130-180°C (Badtemperatur) destillierten gelbe Oele ab. Der Rückstand im Kölbchen war verkohlt.

Schwefelanalysen der Oele:

| Ausgangsprodukt               | Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------|----------------|
| $\text{CH}_3\text{CHS}_2$     | 28,4 mg           | 114,2 mg                   | 55,24 %        |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_3$     | 61,1 mg           | 275,2 mg                   | 61,86 %        |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_{3,9}$ | 61,9 mg           | 275,9 mg                   | 61,23 %        |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_4$     | 48,4 mg           | 213,6 mg                   | 60,62 %        |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_{6,1}$ | 34,2 mg           | 162,8 mg                   | 65,39 %        |

Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexan:

Das verwendete Cyclohexan wurde mit Nitrobenzol getestet:

130,7 mg Nitrobenzol in 30,25 g Cyclohexan ergaben eine Depression von 0,650°C. Das ergibt eine kryoskopische Konstante 18,6 (theoretisch 20,2).

Die Bestimmungen ergaben:

| Ausgangs-<br>produkt          | Menge<br>Cyclohexan | Einwaage<br>Substanz | $\Delta T$ | Mol.gew. |
|-------------------------------|---------------------|----------------------|------------|----------|
| $\text{CH}_3\text{CHS}_2$     | 29,55 g             | 72,8 mg              | 0,290°C    | 158,0    |
|                               | 29,55 g             | 333,6 mg             | 1,330°C    | 157,9    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_3$     | 32,87 g             | 42,6 mg              | 0,130°C    | 185,4    |
|                               | 32,87 g             | 80,0 mg              | 0,250°C    | 181,1    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_{3,9}$ | 36,10 g             | 47,1 mg              | 0,140°C    | 173,0    |
|                               | 36,10 g             | 80,0 mg              | 0,240°C    | 171,7    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_4$     | 30,04 g             | 31,9 mg              | 0,122°C    | 161,9    |
|                               | 30,04 g             | 147,1 mg             | 0,615°C    | 148,1    |
| $\text{CH}_3\text{CHS}_{6,1}$ | 30,95 g             | 81,9 mg              | 0,260°C    | 189,3    |
|                               | 30,95 g             | 126,9 mg             | 0,435°C    | 175,3    |

Nach diesen erhaltenen Werten handelt es sich nicht um einheitliche Produkte, sondern um Gemische verschiedener Produkte mit nicht sehr verschiedener Zusammensetzung. Es wurde daher versucht, die gesammelten Oele einer fraktionierten Destillation zu unterwerfen und zwar im Vakuum. Bei Normaldruck erfolgt beim Sieden bei etwa 170°C Zersetzung. Es konnte jedoch keine Trennung erzielt werden. Der Siedepunkt stieg kontinuierlich von 30°C bis 70°C.

Ergebnis: Bei der Hochvakuum-Crack-Destillation der polymeren Aethylidenpolysulfide werden Gemische von niedermolekularen Substanzen in Form gelber Oele erhalten, die sich durch Destillation nicht in ihre Bestandteile zerlegen lassen.

## II. Zur Kenntnis des s-Trithians

### 1. Darstellung von s-Trithian

#### Versuch 84

Zweck: Darstellung von s-Trithian aus Formalin und Schwefelwasserstoff nach E. BAUMANN <sup>22</sup>).

Durchführung: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Gaseinleitungsrohr werden 150 ml 40-proz. Formalinlösung zu 350 ml konzentrierter Salzsäure gegeben. Unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad wird 10 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es beginnt sich alsbald ein weißer, kristalliner Niederschlag auszuscheiden. Um ein Verstopfen des Einleitungsrohrs zu verhindern, wurde zwischendurch mehrmals abfiltriert und das Filtrat dann wieder weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die abfiltrierte Substanz wird mit Wasser und Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden so insgesamt 88 g Rohprodukt, d.s. 95,5 % Ausbeute, bezogen auf Formaldehyd, gemäß der Gleichung



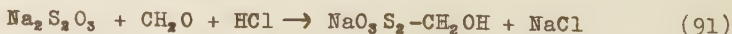
erhalten. Die Substanz wurde im Extraktor nach SOXHLET aus Benzol umkristallisiert. Es entstanden so 80 g reines Produkt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 216°C.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure entsteht in 87-proz. Ausbeute trimerer Thioformaldehyd  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ , s-Trithian, vom Fp. 216°C.

#### Versuch 85

Zweck: Darstellung von s-Trithian aus Formalin und Natriumthiosulfat nach L. VANINO <sup>23</sup>).

Durchführung: Säuert man eine mit Formalin versetzte Thiosulfatlösung an, so scheidet sich nicht Schwefel, sondern s-Trithian aus, gemäß den Gleichungen





Es wurde nach L. VANINO <sup>23</sup>) wie folgt verfahren: 100 g Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  werden im Kristallwasser geschmolzen und mit 100 g 40-proz. Formalinlösung versetzt. Diese Mischung gießt man in etwa 100 g konzentrierte Salzsäure. Sofort scheidet sich ein weißer Körper aus, so daß die Lösung zu einem dicken Brei wird. Dabei tritt eine starke Wärmeentwicklung auf. Man saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser und Aether aus. Aus Benzol wird dieses Rohprodukt im Soxhlet umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 14 g, d.s. 75 % der Theorie, bezogen auf Thiosulfat. Das Produkt schmilzt bei 216°C.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Formalin und Natriumthiosulfat und Salzsäure erhält man in 75-proz. Ausbeute s-Trithian, Fp. 216°C.

## 2. Reaktion von s-Trithian mit Chlorverbindungen

### a. Reaktion von Trithian mit Chlorsulfonsäure

#### Versuch 86

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit Chlorsulfonsäure im stöchiometrischen Verhältnis.

Durchführung: Zu 13,8 g = 0,1 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  werden 20 ml = 35 g = 0,3 Mol Chlorsulfonsäure unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Es erfolgt starkes Aufschäumen und Entwicklung von Schwefeldioxyd. Man erhält einen zähen, gelblichen Brei. Es wurde mehrere Stunden auf 75°C erwärmt. Als die Gasentwicklung beendet zu sein schien, wurde Wasserstrahlvakuum angelegt, um eventuelle Reaktionsprodukte und nicht umgesetzte Chlorsulfonsäure zu destillieren. Es erfolgte jedoch erneutes Aufschäumen und Entwicklung von  $\text{SO}_2$  und HCl. Nach Beendigung der Gasentwicklung blieb eine braune, klebrige Masse zurück. Sie wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ , Benzol, Aether) ausgeschüttelt und dann im Hochvakuum getrocknet bei 50°C. Die so erhaltene braune, klebrige Masse wurde mit einer Umkehrfritte in einen braunen, zähen Rückstand und in ein rötliches Öl getrennt.

Der Rückstand, der bei Hydrolyse Sulfatreaktion, aber keine Chloridreaktion mehr gab, lieferte folgende Analysenergebnisse:

Gesamtschwefel: Einwaage Substanz: 65,5 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 339,0 mg,  
Schwefelgehalt: 71,10 %.

Säuretitration: Einwaage Substanz: 99,3 mg,  
Verbrauch n/10 NaOH : 4,60 ml,  
das entspricht: 22,71 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
= 7,42 % Sulfat-S.

Sulfitabbau: Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich Schwefel ab. Er wurde nach der Methode des Sulfitabbaus <sup>40)</sup> bestimmt:

Einwaage Substanz: 38,8 mg,  
Verbrauch n/10 J<sub>2</sub> : 7,11 ml,  
Schwefelgehalt: 58,79 %.

Nach diesen Analysenwerten handelt es sich um ein Gemisch von 58,79 % Schwefel und 7,03 % (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>, dem noch 22,71 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 11,47 % Wasser anhaften.

Das Öl lieferte die folgenden Werte:

Gesamtschwefel: Einwaage Substanz 105,4 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 299,4 mg,  
Schwefelgehalt: 39,02 %.

Säuretitration: Einwaage Substanz: 184,0 mg,  
Verbrauch n/10 NaOH : 19,7 ml,  
das entspricht: 52,51 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
= 17,14 % Sulfat-S.

Sulfitabbau: Einwaage Substanz: 24,1 mg,  
Verbrauch n/10 J<sub>2</sub> : 1,04 ml,  
Schwefelgehalt: 13,84 %.

Dieses Öl stellt demnach eine Lösung von 13,84 % Schwefel und 11,56 % (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> in 52,51 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 18,79 % Wasser dar.

Ergebnis: s-Trithian reagiert mit der stöchiometrischen Menge Chlorsulfonsäure unter Bildung von SO<sub>2</sub>, HCl, S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O. Unter den angeführten Bedingungen ist die Reaktion nicht quantitativ.

### Versuch 87

Zweck: Umsetzung von Chlorsulfonsäure mit geringem Ueberschuß mit s-Trithian.

Durchführung: Zu 30 ml = 0,4 Mol Chlorsulfonsäure werden 13,8 g = 0,1 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  unter Rühren in kleinen Portionen gegeben. Die Reaktion erfolgt unter Aufschäumen, intensiver Gelbfärbung und Auflösung. Es wird jeweils mit der neuen Zugabe gewartet, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Nach Zugabe von etwa einem Drittel bis etwa der Hälfte tritt merkliche Verlangsamung der Reaktion ein. Es erfolgt keine vollständige Lösung mehr. Man erhält eine gelbliche, milchige Brühe. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur, nach dem alles zugegeben ist, wird auf 70°C erwärmt. Unter starkem Aufschäumen erfolgt  $\text{SO}_2$ - und  $\text{HCl}$ -Entwicklung. Es scheiden sich gelbe Flocken ab. Es wird zwölf Stunden erwärmt. Durch Absaugen wird von der Flüssigkeit abgetrennt. Es wird mit Aether nachgewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält einen hellbraunen, hygroskopischen Rückstand. Die Analysen ergaben:

|                 |                               |                                 |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Gesamtschwefel: | Einwaage Substanz:            | 59,8 mg,                        |
|                 | Auswaage $\text{BaSO}_4$ :    | 317,7 mg,                       |
|                 | Schwefelgehalt:               | 72,98 %.                        |
| Säuretitration: | Einwaage Substanz:            | 124,2 mg,                       |
|                 | Verbrauch n/10 NaOH :         | 6,4 ml,                         |
|                 | das entspricht:               | 25,27 % $\text{H}_2\text{SO}_4$ |
|                 | =                             | 8,19 % Sulfat-S.                |
| Sulftitabbau:   | Einwaage Substanz:            | 60,3 mg,                        |
|                 | Verbrauch n/10 $\text{J}_2$ : | 11,5 ml,                        |
|                 | Schwefelgehalt:               | 61,03 %.                        |

Es ist dies also ein Gemisch von 61,03 % Schwefel und 5,41 %  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ , dem 25,27 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 8,29 % Wasser anhaften. Das Produkt wurde nun mit Benzol extrahiert. Es löst sich der größte Teil. Nach Abziehen des Benzols erhält man gelbgrüne Kristalle, Fp. 115°C.

|          |                            |           |
|----------|----------------------------|-----------|
| Analyse: | Einwaage Substanz:         | 61,0 mg,  |
|          | Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 439,7 mg, |
|          | Schwefelgehalt:            | 99,02 %.  |

Es ist dies also elementarer Schwefel.

Keines der Produkte (auch in Versuch 86) zeigt einen direkten

Jodverbrauch. Es liegt also kein Schwefel in Form von S", S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" oder SO<sub>3</sub>" vor.

Ergebnis: s-Trithian reagiert auch mit einem geringen Ueberschuß von Chlorsulfonsäure nicht quantitativ. Reaktionsprodukte sind SO<sub>2</sub>, HCl, S, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O.

#### Versuch 88

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit Chlorsulfonsäure in großem Ueberschuß.

Durchführung: Zu 30 ml = 0,4 Mol Chlorsulfonsäure wurde s-Trithian in kleinen Portionen zugegeben, so daß sich gerade alles löste (5,2 g = 0,04 Mol). Nach einiger Zeit färbte sich die Lösung gelb-rot und es schieden sich etwa 300 mg gelber Kristalle ab, die abgesaugt wurden. Es war elementarer Schwefel, wie ein Sulfitabbau zeigte:

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Einwaage Substanz:              | 23,0 mg, |
| Verbrauch n/10 J <sub>2</sub> : | 7,02 ml, |
| Schwefelgehalt:                 | 98,57 %. |

Das Filtrat, ein rotes Oel, wurde der Destillation unterworfen. Es entwichen beträchtliche Mengen von SO<sub>2</sub> und HCl und bei 45 bis 55°C gingen etwa 1 - 2 ml einer gelben, öligen Substanz über. Im Wasserstrahlvakuum destillierte bei etwa 60°C noch Chlorsulfonsäure, zurück blieb Schwefelsäure. Die Substanz raucht an der Luft, sie war in Chloroform löslich und mit Wasser zersetzlich. Bei der Hydrolyse entstand S", S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" und Cl'; die Substanz reagiert sauer. Der Siedepunkt war 132°C. Die Analysen ergaben:

|                         |                              |           |
|-------------------------|------------------------------|-----------|
| Schwefel (Aufschluß):   | Einwaage Substanz:           | 46,0 mg,  |
|                         | Auswaage BaSO <sub>4</sub> : | 158,0 mg, |
|                         | Schwefelgehalt:              | 47,18 %.  |
| Chlor (nach Hydrolyse): | Einwaage Substanz:           | 76,8 mg,  |
|                         | Auswaage AgCl:               | 156,8 mg, |
|                         | Chlorgehalt:                 | 50,50 %.  |
| Chlor (Aufschluß):      | Einwaage Substanz:           | 36,0 mg,  |
|                         | Auswaage AgCl:               | 77,7 mg,  |
|                         | Chlorgehalt:                 | 53,39 %.  |

Das ergibt ein Atomverhältnis S : Cl = 1 : 1. Es handelt sich also um Dischwefeldichlorid S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Kp. 135°C, 47,41 % S, 52,59 % Cl).

Ergebnis: Wird s-Trithian mit einem großen Ueberschuß von Chlorsulfonsäure zur Reaktion gebracht, so erfolgt vollständige Umsetzung. Man erhält  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Dischwefeldichlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ .

b. Reaktion von s-Trithian mit Phosphorchloriden

Versuch 89

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit Phosphortrichlorid.

Durchführung: 6,9 g = 0,05 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  wurden mit 20 ml  $\text{PCl}_3$  fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Aeüßerlich zeigte sich keine Veränderung. Das Trithian ist in Phosphortrichlorid unlöslich. Es wurde dann unter Feuchtigkeitsausschluß vom Rückstand abfiltriert. Der erhaltene Feststoff begann bei  $210^\circ\text{C}$  zu schmelzen, aber nicht vollständig; bei  $230^\circ\text{C}$  begann Zersetzung, ohne daß vollständiges Schmelzen erfolgt war. Die Substanz wurde dann mit heißem Benzol extrahiert. 90 % lösten sich, beim Erkalten kristallisierten Nadeln aus; es war dies unverändertes s-Trithian, Fp.  $215^\circ\text{C}$ . Der in Benzol unlösliche Anteil zersetzte sich ab  $230^\circ\text{C}$  ohne zu schmelzen. Das Filtrat wurde destilliert: Kp.  $72^\circ\text{C}$ ; es war dies also unverändertes Phosphortrichlorid.

Ergebnis: Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf s-Trithian werden etwa 10 % in eine unlösliche Verbindung übergeführt, die sich über  $230^\circ\text{C}$  zersetzt.

Versuch 90

Zweck: Analysen des unlöslichen Stoffes aus Versuch 89.

Durchführung: Die Schwefelanalysen ergaben:

| Einwaage Substanz | Auswaage $\text{BaSO}_4$ | Schwefelgehalt |
|-------------------|--------------------------|----------------|
| 43,0 mg           | 135,1 mg                 | 43,16 %        |
| 55,7 mg           | 181,0 mg                 | 44,64 %        |

Eine C-H-Analyse lieferte die folgenden Werte:

Einwaage Substanz: 4,448 mg,  
Auswaage  $\text{CO}_2$  : 2,915 mg,  
Auswaage  $\text{H}_2\text{O}$  : 1,720 mg,  
Kohlenstoffgehalt: 17,88 %.  
Wasserstoffgehalt: 4,33 %.

Es sind geringe Mengen Chlor enthalten:

Einwaage Substanz: 55,4 mg,  
Auswaage  $\text{AgCl}$  : 14,2 mg,  
Chlorgehalt: 6,34 %.

Es ergibt sich ein Verhältnis  $\text{C} : \text{S} : \text{Cl} = 1 : 0,92 : 0,12$ .

Das entspricht in etwa einer Verbindung  $\text{ClCH}_2(\text{SCH}_2)_n\text{SCH}_2\text{Cl}$ .

Die Substanz enthielt noch geringe Mengen Phosphor in Form von  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Sie wurde mit heißem Wasser behandelt und im Vakuum bei  $80^\circ\text{C}$  scharf getrocknet. Die Analysen ergaben nun:

Schwefel: Einwaage Substanz: 49,4 mg,  
Auswaage  $\text{BaSO}_4$  : 230,0 mg,  
Schwefelgehalt: 63,96 %.

Chlor: Einwaage Substanz: 56,3 mg,  
Auswaage  $\text{AgCl}$  : 16,6 mg,  
Chlorgehalt: 7,29 %.

Aus dem Verhältnis  $\text{S} : \text{Cl} = 9,8 : 1$  folgt  $n = 18,6$ . Es handelt sich also um polymere Verbindungen mit der Durchschnittszusammensetzung  $\text{Cl}-\text{CH}_2-(\text{S}-\text{CH}_2)_{18,6}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ . Für die Verbindungen mit  $n = 18$  bzw.  $n = 19$  errechnen sich folgende theoretischen Werte:

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{S}_{19}\text{Cl}_2$  : 63,42 % S, 7,38 % Cl,  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{S}_{20}\text{Cl}_2$  : 63,69 % S, 7,04 % Cl.

Ergebnis: Es handelt sich um ein polymeres Produkt der durchschnittlichen Zusammensetzung  $\text{Cl}-\text{CH}_2-(\text{S}-\text{CH}_2)_{19}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ .

## Versuch 91

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit Phosphoroxychlorid.

Durchführung: 4,05 g  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  wurden mit 20 ml  $\text{POCl}_3$  fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Außer einer Verfärbung nach rotbraun trat keine Veränderung ein. s-Trithian löste sich in Phosphoroxychlorid nicht auf. Das  $\text{POCl}_3$  wurde dann abdestilliert. Der feste Rückstand wurde mit heißem Benzol extrahiert; es blieben etwa 40 % ungelöst. Diese unlösliche dunkelbraune Substanz zer-

setzt sich bei 220-225°C. Der lösliche Anteil konnte durch Fp. 215°C als unverändertes s-Trithian erkannt werden.

Ergebnis: Durch Einwirkung von siedendem Phosphoroxychlorid auf s-Trithian wird dieses teilweise in eine braune, unlösliche Substanz umgewandelt.

## Versuch 92

Zweck: Analyse der unlöslichen Substanz aus Versuch 91.

Durchführung: Die Schwefelanalysen ergaben:

| Einwaage Substanz | Auswaage BaSO <sub>4</sub> | Schwefelgehalt |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 46,0 mg           | 102,1 mg                   | 30,49 %        |
| 100,6 mg          | 230,5 mg                   | 31,47 %        |

Eine C-H-Analyse ergab die Werte:

Einwaage Substanz: 5,040 mg,

Auswaage CO<sub>2</sub>: 2,415 mg,

Auswaage H<sub>2</sub>O: 1,810 mg,

Kohlenstoffgehalt: 13,08 %,

Wasserstoffgehalt: 4,02 %,

Die Substanz enthielt etwas Chlor:

Einwaage Substanz: 48,1 mg,

Auswaage AgCl : 5,4 mg,

Chlorgehalt: 2,78 %.

Es ergibt sich ein Verhältnis C : S : Cl = 1 : 0,90 : 0,07.

Das entspricht einer Verbindung ClCH<sub>2</sub>(SCH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SCH<sub>2</sub>Cl. Die dunkle

Färbung wird anscheinend von durch Zersetzung entstandenem Kohlenstoff verursacht. Die Substanz enthielt noch Phosphorsäure.

Diese wurde mit warmen Wasser herausgelöst. Nach scharfem Trocknen wurden erneut Analysen ausgeführt. Sie ergaben:

Schwefel: Einwaage Substanz: 24,9 mg,

Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 118,2 mg,

Schwefelgehalt: 65,21 %.

Chlor: Einwaage Substanz: 25,1 mg,

Auswaage AgCl : 5,8 mg,

Chlorgehalt: 5,72 %.

Aus dem Verhältnis S : Cl = 12,75 : 1 folgt  $n = 24,5$ . Es handelt sich also um polymere Verbindungen der mittleren Zusammensetzung  $\text{Cl}-\text{CH}_2(-\text{S}-\text{CH}_2)_{24,5}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ . Für die Verbindungen mit  $n = 24$  bzw.  $n = 25$  berechnen sich folgende theoretischen Werte:

$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{S}_{25}\text{Cl}_2$  :            64,79 % S,    5,73 % Cl,

$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{S}_{26}\text{Cl}_2$  :            64,96 % S,    5,53 % Cl.

**Ergebnis:** Das durch Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf s-Trithian erhaltene unlösliche Produkt ist eine durch Kohlenstoff (durch Zersetzung entstanden) dunkel gefärbte polymere Verbindung der Formel  $\text{Cl}-\text{CH}_2(-\text{S}-\text{CH}_2)_{24}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ .

### 3. Reaktion von s-Trithian mit den Lewissäuren Aluminiumchlorid und Schwefeltrioxyd

#### a. Reaktion von s-Trithian mit Aluminiumchlorid

##### $\alpha$ . Reaktion mit Aluminiumchlorid in Benzol

#### Versuch 93

**Zweck:** Umsetzung von Aluminiumchlorid mit s-Trithian im Verhältnis 1 : 1 in Benzol.

**Durchführung:** 13,8 g = 0,1 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  und 13,4 g = 0,1 Mol  $\text{AlCl}_3$  wurden trocken miteinander vermischt und mit 75 ml absolutem Benzol übergossen. Es trat eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, die Lösung wurde klar und es bildeten sich zwei Schichten. In der unteren, dunkelroten, benzolunlöslichen Schicht schieden sich im Laufe von zwei Tagen Schwefelkristalle aus. Nach 3-4 Tagen fiel kein Schwefel mehr aus. Die Reaktion kann dann als beendet angesehen werden. Die Reaktionsmischung wurde nun durch Gießen auf zerstoßenes Eis zersetzt. Es entstand eine klare, hellgelbe, benzolische Lösung, daneben schied sich ein etwas schmieriger Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde mit Schwefelkohlenstoff behandelt, es löste sich ein Teil auf; es war dies Schwefel. Zurück blieb ein weißer, kristalliner Stoff, der sich durch Fp. 216-217°C und Analyse:

Einwaage Substanz: 78,2 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 408,1 mg,  
Schwefelgehalt: 71,87 %,   
als die Ausgangssubstanz Trithian erwies.

Die benzolische Phase wurde kurz getrocknet und das Benzol im Vakuum abgezogen. Es blieb etwas feste Substanz (Schwefel und Trithian) und eine sehr kleine Menge öligere Substanz zurück,

Zur wässrigen Schicht wurden nach starkem Einengen konzentrierte Kaliumjodidlösung gegeben. Es schied sich ein Niederschlag aus, der durch Analyse als Trithianmethyljodid  $[(CH_2S)_3CH_3]J$  (34,33 % S) erkannt wurde:

Einwaage Substanz: 55,6 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 141,0 mg,  
Schwefelgehalt: 34,84 %.

Ergebnis: Aluminiumchlorid und s-Trithian im Molverhältnis 1 : 1 reagieren in Benzol unter Bildung von Schwefel, Trithianmethylchlorid und geringen Mengen Schwefelwasserstoff und hochsiedendem Material. Es wird auch unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

#### Versuch 94

Zweck: Umsetzung von s-Trithian und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol.

Durchführung: 13,8 g = 0,1 Mol  $(CH_2S)_3$  und 26,7 g = 0,2 Mol AlCl<sub>3</sub> wurden trocken vermischt und mit 75 ml Benzol übergossen. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung wurde die Farbe dunkelrot. Langsam löste sich alles auf und es schied sich dann allmählich etwas Schwefel ab. Nach zwei Tagen wurde auf Eis gegossen. Neben Schwefelwasserstoffentwicklung erfolgte nur eine geringe Abscheidung von Schwefel. Trithian schied sich hier nicht ab. Auch gab die wässrige Phase mit Kaliumjodid keinen Niederschlag von Trithianjodmethylat. Die benzolische Phase wurde mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und dann wurde im Vakuum das Benzol abdestilliert. Zurück blieb eine ölige Substanz (etwa 15 g). Dieses Öl wurde zwischen Alkohol/Wasser und Petroläther verteilt. Aus der Petrolätherphase konnte nach Verdampfen des Lösungsmittels eine farblose Flüssigkeit erhalten werden, die bei 140-143°C (15 mm Hg) über-

ging. Sie erstarrt beim Einstellen in Eis.  $n_D^{22} = 1,5723$ . Es ist dies Diphenylmethan ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (Fp. 26,4°C, Kp. 264,7°C,  $n_D^{20} = 1,57351$ ). Aus der Alkohol/Wasser-Phase blieb nach dem Abdampfen wenig weiße, schmierige Substanz zurück, die nach Umkristallisieren aus Chloroform den Fp. 46°C hatte. Die Analyse ergab:

Einwaage Substanz: 70,7 mg,

Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 80,5 mg,

Schwefelgehalt: 15,64 %.

Es handelt sich um Dibenzylsulfid ( $C_6H_5CH_2$ )<sub>2</sub>S (Fp. 49°C, 14,96 % Schwefel). Das Mengenverhältnis Diphenylmethan zu Dibenzylsulfid ist etwa 5 : 1 .

Ergebnis: s-Trithian reagiert mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 2 in Benzol unter Bildung von Diphenylmethan und Dibenzylsulfid. Daneben entsteht Schwefelwasserstoff und Schwefel. Es erfolgte vollständige Zersetzung des eingesetzten Trithians.

#### Versuch 95

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 3 in Benzol.

Durchführung: 13,8 g = 0,1 Mol (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> und 40,1 g = 0,3 Mol AlCl<sub>3</sub> wurden trocken gemischt und mit 75 ml absolutem Benzol übergossen. Der Reaktionsverlauf war derselbe wie in Versuch 94, doch wesentlich stürmischer. Die starke Schwefelwasserstoffentwicklung und die Abscheidung von Schwefel erfolgte unter Selbsterwärmung. In analoger Weise wie oben erhält man wieder Diphenylmethan und Dibenzylsulfid. Die Ausbeute an Diphenylmethan war etwas größer wie in Versuch 94; das Verhältnis Diphenylmethan zu Dibenzylsulfid war etwa 10 : 1 .

Ergebnis: Auch beim Molverhältnis (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> : AlCl<sub>3</sub> = 1 : 3 erhält man in Benzol Diphenylmethan als Hauptprodukt neben Dibenzylsulfid. Die Umsetzung ist vollständig.

### β. Reaktion mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff

#### Versuch 96

Zweck: Umsetzung von s-Trithian und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 1 in Schwefelkohlenstoff.

Durchführung: In einem Kolben werden 7 g = 0,05 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  und 6,6 g = 0,05 Mol  $\text{AlCl}_3$ , die fein verrieben wurden, trocken vermisch und mit 150 ml Schwefelkohlenstoff 30 Stunden bei Raumtemperatur heftig gerührt. Der Schwefelkohlenstoff wurde vorher durch Rückflußkochen mit  $\text{AlCl}_3$  und Destillieren gereinigt und getrocknet. Ein Teil des Bodenkörpers ging in Lösung. Es wurde abfiltriert und vom Filtrat der Schwefelkohlenstoff im Vakuum abdestilliert. Man erhielt etwa 800 mg feine, weiße Nadeln als Rückstand. Alle Operationen wurden natürlich unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Die Substanz färbt sich bei längerem Stehen gelb bis rot und riecht nach Schwefelwasserstoff. Im Einschmelzrohr tritt bei 90–105°C unter Rotfärbung ein teilweises Schmelzen, bei 120 bis 125°C völlige Zersetzung ein. Beim Stehen an feuchter Luft erfolgt Zersetzung unter  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{HCl}$ -Entwicklung.

Die Analysen <sup>x)</sup> lieferten folgende Werte:

|            |                                    |           |
|------------|------------------------------------|-----------|
| Schwefel:  | Einwaage Substanz:                 | 151,0 mg, |
|            | Auswaage $\text{BaSO}_4$ :         | 368,0 mg, |
|            | Schwefelgehalt:                    | 33,46 %.  |
| Chlor:     | Einwaage Substanz:                 | 151,0 mg, |
|            | Auswaage $\text{AgCl}$ :           | 240,0 mg, |
|            | Chlorgehalt:                       | 39,32 %.  |
| Aluminium: | Einwaage Substanz                  | 151,0 mg, |
|            | Auswaage $\text{Al}_2\text{O}_3$ : | 29,5 mg,  |
|            | Aluminiumgehalt:                   | 10,34 %.  |

---

<sup>x)</sup> Die Analysen dieser Addukte wurden auf folgende Weise ausgeführt: nach Aufschluß in der Bombe nach B. WURTZSCHMITT <sup>115)</sup> wurde die erhaltene Lösung in einen Meßkolben übergeführt. Es wurde bis zur Marke aufgefüllt und dann wurden aliquote Teile zur gravimetrischen Bestimmung von Schwefel als  $\text{BaSO}_4$ , Chlor als  $\text{AgCl}$  und Aluminium als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entnommen.

Das ergibt ein Atomverhältnis  $S : Al : Cl = 2,8 : 1 : 2,9$ , entspricht also annähernd der Verbindung  $(CH_2S)_3 \cdot AlCl_3$ , für die sich folgende theoretischen Werte ergeben: 35,42 % S, 39,16 % Cl und 9,93 % Al.

Ergebnis: Rührt man eine Mischung von s-Trithian und  $AlCl_3$  im Molverhältnis 1 : 1 mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man aus der Lösung eine Verbindung der Zusammensetzung  $(CH_2S)_3 \cdot AlCl_3$ .

### Versuch 97

Zweck: Umsetzung von s-Trithian und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 2 in Schwefelkohlenstoff.

Durchführung: Auf die selbe Weise wie in Versuch 96 wurden 1,4 g = 0,01 Mol feinverriebenes  $(CH_2S)_3$  und 2,65 g = 0,02 Mol feinverriebenes  $AlCl_3$  in 150 ml Schwefelkohlenstoff acht Stunden gerührt. Es löste sich ein Teil des Bodenkörpers auf. Aus dem Filtrat konnten nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wieder feine, weiße Nadeln in etwa gleicher Menge erhalten werden. Ihre Eigenschaften waren die gleichen, wie sie in Versuch 96 beschrieben sind. Die Analysen ergaben:

|            |                      |           |
|------------|----------------------|-----------|
| Schwefel:  | Einwaage Substanz:   | 130,2 mg, |
|            | Auswaage $BaSO_4$ :  | 317,5 mg, |
|            | Schwefelgehalt:      | 33,50 %.  |
| Chlor:     | Einwaage Substanz:   | 130,2 mg, |
|            | Auswaage $AgCl$ :    | 207,5 mg, |
|            | Chlorgehalt:         | 39,42 %.  |
| Aluminium: | Einwaage Substanz:   | 130,2 mg, |
|            | Auswaage $Al_2O_3$ : | 26,2 mg,  |
|            | Aluminiumgehalt:     | 10,65 %.  |

Das Atomverhältnis ist somit  $S : Al : Cl = 2,7 : 1 : 2,8$ ; es liegt also wieder die Verbindung  $(CH_2S)_3 \cdot AlCl_3$  vor.

Ergebnis: Auch wenn man s-Trithian und Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 2 mit Schwefelkohlenstoff rührt, erhält man aus der Lösung die Verbindung  $(CH_2S)_3 \cdot AlCl_3$ .

### Versuch 98

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit Aluminiumchlorid im Molverhältnis 1 : 3 in Schwefelkohlenstoff.

Durchführung: Auf gleiche Art wie in den Versuchen 96 und 97 wurden 1,4 g = 0,01 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  und 4 g = 0,03 Mol  $\text{AlCl}_3$ , beide feinverrieben, in 150 ml Schwefelkohlenstoff acht Stunden gerührt. Aus dem Filtrat konnten wieder feine, weiße Nadeln mit den gleichen Eigenschaften und in etwa der gleichen Ausbeute wie oben nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten werden. Die Analysen ergaben:

|            |                                    |           |
|------------|------------------------------------|-----------|
| Schwefel:  | Einwaage Substanz:                 | 157,3 mg, |
|            | Auswaage $\text{BaSO}_4$ :         | 402,5 mg, |
|            | Schwefelgehalt:                    | 35,15 %.  |
| Chlor:     | Einwaage Substanz:                 | 157,3 mg, |
|            | Auswaage $\text{AgCl}$ :           | 254,0 mg, |
|            | Chlorgehalt:                       | 40,04 %.  |
| Aluminium: | Einwaage Substanz:                 | 157,3 mg, |
|            | Auswaage $\text{Al}_2\text{O}_3$ : | 30,5 mg,  |
|            | Aluminiumgehalt:                   | 10,26 %.  |

Das Atomverhältnis ist dann S : Al : Cl = 2,9 : 1 : 3 ; es handelt sich also wieder um die Verbindung  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{AlCl}_3$ .

Ergebnis: Auch wenn von s-Trithian und  $\text{AlCl}_3$  im Molverhältnis 1 : 3 ausgegangen wird, erhält man aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff nur die Verbindung  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{AlCl}_3$ .

### Versuch 99

Zweck: Bestimmung der Löslichkeiten von s-Trithian bzw. Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff

Durchführung: s-Trithian und Aluminiumchlorid wurden fein gepulvert und dann jeweils mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden gerührt. Dann wurden jeweils 10 ml Lösung abpipettiert und in gewogene Kölbchen gebracht. Im Vakuum wurde dann das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert und dann wurden die Kölbchen mit Rückstand wieder gewogen. Es ergab sich:

- 1) 21,8 mg  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  waren in 10 ml  $\text{CS}_2$  gelöst,
- 2) 7,4 mg  $\text{AlCl}_3$  waren in 10 ml  $\text{CS}_2$  gelöst.

Die Löslichkeit von Aluminiumchlorid wurde auch noch auf folgende Weise bestimmt: 10 ml  $\text{CS}_2$ -Lösung wurden in verdünnte Natronlauge einpipettiert und dann der Schwefelkohlenstoff verdampft. In der zurückbleibenden Lösung wurde dann das gebildete Chlorid gravimetrisch bestimmt. Man erhielt:

Auswaage  $\text{AgCl}$ : 23,7 mg, das entspricht 5,9 mg  $\text{Cl}^-$  oder 7,35 mg  $\text{AlCl}_3$ , die in 10 ml  $\text{CS}_2$  gelöst waren.

Ergebnis: s-Trithian löst sich in Schwefelkohlenstoff etwa drei Mal so gut wie Aluminiumchlorid. Die Löslichkeiten sind:

$(\text{CH}_2\text{S})_3$  : 15,8 mmol/l,

$\text{AlCl}_3$  : 5,5 mmol/l.

#### b. Reaktion von s-Trithian mit Schwefeltrioxyd

##### Versuch 100

Zweck: Bereitung einer Frigenlösung von  $\text{SO}_3$ .

Durchführung: Eine Lösung von  $\text{SO}_3$  in Frigen wurde hergestellt durch Eindestillieren von  $\text{SO}_3$  aus Oleum über ein mit Glaswolle und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  gefülltes Trockengefäß in eine auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte Falle mit über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknetem Frigen (Abb. 22).

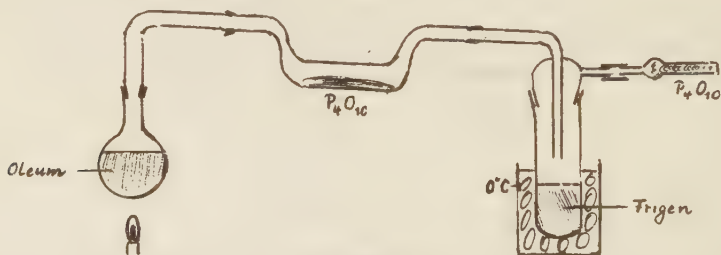


Abbildung 22

Die Konzentration der  $\text{SO}_3$ -Lösung wurde durch Einpipettieren einer bestimmten Menge der Lösung in einen Ueberschuß von  $n/10$   $\text{NaOH}$  und Rücktitration mit  $n/10$   $\text{HCl}$  bestimmt. Die Lösungen wurden jeweils frisch bereitet, da schon nach kurzem Stehen Zersetzung unter Bildung von Phosgen eintritt, so daß die Gehaltsbestimmung nicht mehr einwandfrei durchzuführen ist.

Ergebnis: Durch Eindestillieren von  $\text{SO}_3$  in Frigen wurden  $\text{SO}_3$ -Lösungen in Frigen erhalten, deren  $\text{SO}_3$ -Gehalt titrimetrisch bestimmt werden kann.

#### Versuch 101

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit  $\text{SO}_3$  in Dioxan.

Durchführung: Zu einer mit Wasser gekühlten Lösung von 1,4 g = 0,01 Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  in 150 ml Dioxan werden vorsichtig 30 ml einer Lösung von  $\text{SO}_3$  in Frigen (20,1 ml n/10 NaOH-Verbrauch pro ml) zugegeben. Die Vereinigung erfolgt unter Zischen, es scheiden sich geringe Mengen schwarzen Feststoffes aus, die Lösung färbt sich rötlich, es tritt also geringe Verkohlung ein. Es wird abgesaugt und das Filtrat im Hochvakuum eingeeengt. Es bleibt ein dunkelbraunes, stark viskoses Oel zurück, das noch einen Tag bei Zimmertemperatur am Hochvakuum gehalten wird. Alle Operationen wurden natürlich unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Das Oel, das an der Luft stark raucht und nach  $\text{SO}_2$  riecht, wurde folgenden Analysen unterworfen:

|                                  |                                      |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| Gesamtschwefel (Aufschluß):      | Einwaage Substanz: 153,8 mg,         |
|                                  | Auswaage $\text{BaSO}_4$ : 270,3 mg, |
|                                  | Schwefelgehalt: 24,14 %.             |
| Säuretitration (nach Hydrolyse): | Einwaage Substanz: 482,4 mg,         |
|                                  | Verbrauch n/10 NaOH: 33,9 ml,        |
|                                  | Gehalt an $\text{SO}_3$ : 28,13 %,   |
|                                  | d.s. Sulfat-S : 11,27 %.             |

Das ergibt ein Verhältnis  $(\text{CH}_2\text{S})_3 : \text{SO}_3 = 1 : 2,7$ .

Die theoretischen Werte für  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 3\text{SO}_3$  sind 50,82 % Gesamtschwefel und 63,46 %  $\text{SO}_3$ . In dem vorliegenden Oel ist also diese Verbindung nur zu etwa 45 % enthalten.

Die Verbindung zersetzt sich laufend unter  $\text{SO}_2$ -Abgabe. Schon eine geringe Temperaturerhöhung auf  $50^\circ\text{C}$  verstärkt diese Zersetzung sehr.

Ergebnis: Durch Zugabe von  $\text{SO}_3$ -Frigen-Lösung zu einer Lösung von s-Trithian in Dioxan kann das Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 3\text{SO}_3$  nicht erhalten werden.

Versuch 102

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit  $\text{SO}_2$  in Frigen im Molverhältnis 1 : 3 .

Durchführung: 1,4 g = 0,01 Mol s-Trithian wurden in 50 ml Frigen suspendiert und 31 ml einer Lösung von  $\text{SO}_2$  in Frigen (19,5 ml n/10 NaOH-Verbrauch pro ml) unter Kühlung und starkem Rühren bei  $-60^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Substanz färbte sich hellgelb. Sie quoll bei geringer Temperaturerhöhung auf. Nachdem einige Stunden gerührt worden war, wurde bei  $-10^\circ\text{C}$  im Hochvakuum Frigen abdestilliert. Man erhielt eine gelbe, zähe Masse, die Geruch nach  $\text{SO}_2$  aufwies. Die Analysen ergaben:

Gesamtschwefel (durch Aufschluß):

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Einwaage Substanz:         | 89,6 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 328,6 mg, |
| Schwefelgehalt:            | 50,38 %.  |

Hydrolyse mit heißem Wasser:

a) Titration der gebildeten Säuren:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Einwaage Substanz:        | 154,1 mg,  |
| Verbrauch n/10 NaOH:      | 23,2 ml,   |
| Gehalt an $\text{SO}_2$ : | 60,27 %,   |
| dies entspricht:          | 24,13 % S. |

b) Fällung des bei der Hydrolyse gebildeten Sulfats und Sulfits als  $\text{BaSO}_4$ . Um alles  $\text{SO}_2$  des Addukts als Sulfat analytisch erfassen zu können, wird das neutralisierte Hydrolysats mit etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  behandelt, um das ebenfalls gebildete Sulfid zu Sulfat zu oxydieren und dann erst Sulfat auf dem üblichen Wege bestimmt. Bei der Titration mit n/10 NaOH werden sowohl  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als auch  $\text{H}_2\text{SO}_3$  erfaßt, doch liegen die Werte etwas zu niedrig, da  $\text{SO}_2$  leicht entweicht. Um den Zerfall von  $\text{H}_2\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , das sich dann durch Entweichen der Titration entzieht zu verhindern, wurde die Substanz zu überschüssiger Natronlauge gegeben und diese dann rücktitriert.

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| Einwaage Substanz:         | 154,1 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 274,2 mg,  |
| Gehalt an $\text{SO}_2$ :  | 61,03 %,   |
| dies entspricht:           | 24,44 % S. |

c) Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten Sulfits durch Zugabe der Substanz zu überschüssiger Jodlösung:

Einwaage Substanz: 63,05 mg,  
Verbrauch n/10 J<sub>2</sub>: 3,22 ml,  
entstandene H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: 13,2 mg,

d.s. 32,03 % der zu erwartenden Menge bei vollständigem Zerfall nach Gleichung (78).

Untersuchung des bei der Hydrolyse gebildeten Rückstands:

a) Schwefelanalyse durch Aufschluß:

Einwaage Substanz: 41,1 mg,  
Auswaage BaSO<sub>4</sub> : 231,3 mg,  
Schwefelgehalt: 77,31 %.

b) Sulfitabbau <sup>40)</sup> (ergibt die enthaltene Menge elementaren S):

Einwaage Substanz: 26,1 mg,  
Verbrauch n/10 J<sub>2</sub>: 1,93 ml,  
Schwefelgehalt: 23,71 %.

Die theoretischen Werte für (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>.3SO<sub>3</sub> sind 50,82 % S und 63,46 % SO<sub>3</sub>. Aus Gesamtschwefel und SO<sub>3</sub>-Schwefel läßt sich ein Verhältnis von (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> : SO<sub>3</sub> = 1 : 2,8 berechnen (Gesamtschwefel - SO<sub>3</sub>-Schwefel = Trithian-Schwefel). Aus dem Gehalt an elementarem Schwefel (23,71 %) im Hydrolysenrückstand (bzw. aus der gebildeten H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Menge) ergibt sich, daß die reine Hydrolysenreaktion



zu 30,89% (bzw. 32,03 %) von der Zersetzungsreaktion



überlagert wird.

Ergebnis: Es wurde ein unbeständiges Addukt (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>.3SO<sub>3</sub> erhalten.

### Versuch 103

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit SO<sub>3</sub> in Frigen im Molverhältnis 1 : 2.

Durchführung: 1,4 g (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> wurden wie in Versuch 102 mit 16,7 ml einer Lösung von SO<sub>3</sub> in Frigen (24,0 ml n/10 NaOH-Verbrauch pro ml) versetzt. Der Reaktionsablauf war entsprechend und es wurde wieder ein gelbes, zähes Produkt erhalten. Die Analysen ergaben:

Gesamtschwefel (durch Aufschluß):

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Einwaage Substanz:         | 86,5 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 336,8 mg, |
| Schwefelgehalt:            | 53,49 %.  |

Hydrolyse:

a) Titration der gebildeten Säuren:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Einwaage Substanz:        | 294,5 mg,  |
| Verbrauch $n/10$ NaOH:    | 39,3 ml,   |
| Gehalt an $\text{SO}_3$ : | 53,41 %.   |
| dies entspricht:          | 21,39 % S. |

b) Fällung des bei der Hydrolyse gebildeten Sulfats und Sulfits (durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert) als  $\text{BaSO}_4$ :

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| Einwaage Substanz:         | 294,5 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 440,9 mg,  |
| Gehalt an $\text{SO}_3$ :  | 51,33 %.   |
| dies entspricht:           | 20,56 % S. |

c) Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten Sulfits:

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Einwaage Substanz:                    | 132,7 mg, |
| Verbrauch $n/10$ $\text{J}_2$ :       | 5,19 ml,  |
| entstandene $\text{H}_2\text{SO}_3$ : | 21,3 mg,  |

d.s. 29,22 % der zu erwartenden Menge bei vollständigem Zerfall nach Gleichung (93).

Untersuchung des bei der Hydrolyse gebildeten Rückstands:

a) Gesamtschwefel durch Aufschluß:

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Einwaage Substanz:         | 24,6 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 132,8 mg, |
| Schwefelgehalt:            | 74,16 %.  |

b) Elementarer Schwefel durch Sulfitabbau:

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| Einwaage Substanz:              | 35,1 mg, |
| Verbrauch $n/10$ $\text{J}_2$ : | 1,54 ml, |
| Schwefelgehalt:                 | 14,07 %. |

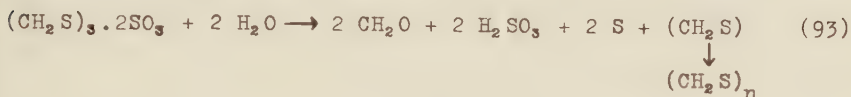
Der Rückstand wurde mit heißem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Beim Erkalten kristallisierte aus dem Schwefelkohlenstoff Tri-thian aus, beim Verdampfen des Lösungsmittels blieb Schwefel zurück. Ein geringer Anteil war unlöslich, Fp.  $220^\circ$  u.z., er enthielt Schwefel.

Die theoretischen Werte für  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 2\text{SO}_3$  sind 53,72 % S und 53,66 %  $\text{SO}_3$ . Es ergibt sich ein Verhältnis von  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  :  $\text{SO}_3$  = 1 : 1,9. Aus dem Gehalt an elementarem Schwefel im Hydrolysen-

rückstand (bzw. aus der gebildeten  $\text{H}_2\text{SO}_3$ -Menge) ergibt sich, daß die Hydrolysenreaktion



von der Zersetzungsreaktion



zu 28,60 % (bzw. 29,22 %) überlagert wird.

Ergebnis: Es wurde ein unbeständiges Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot 2\text{SO}_3$  erhalten.

#### Versuch 104

Zweck: Umsetzung von s-Trithian mit  $\text{SO}_3$  in Frigen im Molverhältnis 1 : 1.

Durchführung: 1,4 g  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  wurden in analoger Weise wie oben mit 13,3 ml einer  $\text{SO}_3$ -Frigen-Lösung (15,1 ml n/10 NaOH-Verbrauch pro ml) versetzt. Man erhielt ein gelbliches, schmieriges Produkt. Die Analysen ergaben:

Gesamtschwefel durch Aufschluß:

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Einwaage Substanz:         | 64,5 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 275,8 mg, |
| Schwefelgehalt:            | 58,53 %.  |

Hydrolyse:

a) Titration der gebildeten Säuren:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Einwaage Substanz:        | 344,2 mg,  |
| Verbrauch n/10 NaOH:      | 30,5 ml,   |
| Gehalt an $\text{SO}_3$ : | 35,47 %,   |
| das entspricht:           | 14,21 % S. |

b) Fällung des gebildeten Sulfats und Sulfits (durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert) als  $\text{BaSO}_4$ :

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| Einwaage Substanz:         | 344,2 mg,  |
| Auswaage $\text{BaSO}_4$ : | 346,0 mg,  |
| Gehalt an $\text{SO}_3$ :  | 34,48 %,   |
| das entspricht:            | 13,81 % S. |

c) Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten Sulfits:

Einwaage Substanz: 157,6 mg,  
 Verbrauch n/10 J<sub>2</sub>: 3,83 ml,  
 entstandene H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: 15,7 mg,

d.s. 26,50 % der zu erwartenden Menge bei vollständigem Zerfall nach Gleichung (95).

Untersuchung des bei der Hydrolyse gebildeten Rückstands:

a) Gesamtschwefel durch Aufschluß:

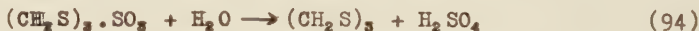
Einwaage Substanz: 10,0 mg,  
 Auswaage BaSO<sub>4</sub>: 51,0 mg,  
 Schwefelgehalt: 70,06 %.

b) Elementarer Schwefel durch Sulfitabbau:

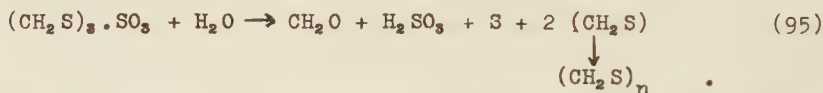
Einwaage Substanz: 38,9 mg,  
 Verbrauch n/10 J<sub>2</sub>: 0,74 ml,  
 Schwefelgehalt: 6,13 %.

Der Rückstand wurde wieder mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und es konnte so wieder eine Trennung in s-Trithian, Schwefel und polymeren Thioformaldehyd erzielt werden.

Die theoretischen Werte für (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub> sind 58,73 % S und 36,67 % SO<sub>3</sub>. Es berechnet sich ein Verhältnis von (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub> : SO<sub>3</sub> = 1 : 0,9. Aus dem Gehalt an elementarem Schwefel im Hydrolysenrückstand (aus der gebildeten H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Menge) ergibt sich eine Ueberlagerung der Hydrolysenreaktion



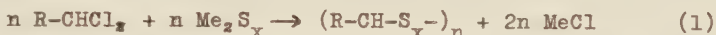
zu 25,75 % (26,50 %) durch die Zersetzungsreaktion



Ergebnis: Es wurde ein unbeständiges Addukt (CH<sub>2</sub>S)<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub> erhalten.

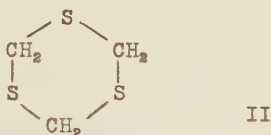
# D. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt die systematische Untersuchung der Reaktionen von Schwefelwasserstoffen bzw. Sulfiden und Polysulfiden mit geminalen Halogenkohlenwasserstoffen, die nach der allgemeinen Gleichung



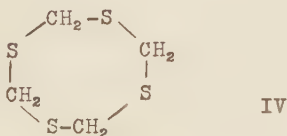
in Kondensationsreaktionen polymere Verbindungen liefern. Es wurden an Halogenkohlenwasserstoffen Methylenchlorid, Benzalchlorid und Aethylidenchlorid ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ), an Sulfiden die Verbindungen  $\text{Me}_2\text{S}$  bis  $\text{Me}_2\text{S}_8$  ( $\text{Me} = \text{H}, \text{Na}, \text{K}$ ) eingesetzt.

Im einfachsten Fall ( $x = 1, \text{R} = \text{H}$ ) entsteht Thioformaldehyd, der in monomerer Form nicht beständig ist. An polymeren Thioformaldehyden waren bisher die trimere Form (II) sowie mehrere hochpolymere Formen  $(-\text{CH}_2-\text{S}-)_n$  beschrieben, die aus Formalin und Schwefelwasserstoff bzw. Urotropin und Schwefelwasserstoff erhalten worden waren.

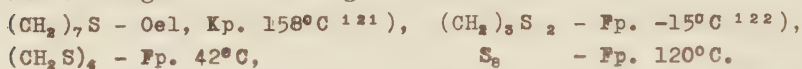


Es konnte ein übersichtliches Verfahren ausgearbeitet werden, mit dem aus Methylenchlorid und Hydrogensulfiden Polythioformaldehyd in präparativen Mengen dargestellt werden kann. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen hat man es in der Hand, reinen, kristallinen trimeren Thioformaldehyd  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  oder ziemlich einheitliche hochpolymere Stoffe der Zusammensetzung  $(\text{CH}_2\text{S})_n$  zu erhalten.

Im Laufe dieser Untersuchungen gelang es, eine neue niedermolekulare Form, den tetrameren Thioformaldehyd  $(\text{CH}_2\text{S})_4$  (IV) erstmals zu erhalten.



Diese Verbindung fällt als weißer kristalliner Stoff vom Schmelzpunkt  $42^{\circ}\text{C}$  an, der in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Seine Struktur leitet sich vom  $\text{S}_8$ -Ring durch symmetrischen Ersatz von vier S-Atomen durch vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen ab. Auffallend und ungewöhnlich ist der gegenüber dem trimeren Produkt (Fp.  $216^{\circ}\text{C}$ ) wesentlich niedere Schmelzpunkt. Doch ordnet sich die Verbindung damit zwanglos in die folgende Reihe ein:



Die Umsetzung von Methylenchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur im Bombenrohr liefert, wenn Triäthylamin zu dem Reaktionsgemisch gegeben wird, ein polymeres Produkt der Zusammensetzung  $(\text{CH}_2\text{S}_{1,1})_n$ . Dieses Produkt gleicht in seinen Eigenschaften den polymeren Thioformaldehyden. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Stoffen besteht darin, daß im einen Fall die Sulfidbrücken  $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$  zu etwa 10 % durch Disulfidbrücken  $-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-$  ersetzt sind.

Durch Umsetzung von Methylenchlorid mit Alkalipolysulfiden in homogener organisch-wässriger Phase konnten folgende polymere Produkte erhalten werden:

$(\text{CH}_2\text{S}_2)_n$  : ein grauweißes, unlösliches Pulver, das bei  $105$  bis  $110^{\circ}\text{C}$  erweicht, bei  $140^{\circ}\text{C}$  Schwefelwasserstoff abspaltet und bei höheren Temperaturen unter Bildung von elementarem Schwefel und Kohlenstoff zerfällt.

$(\text{CH}_2\text{S}_3)_n$  : eine gelbgrüne, zähe Masse vom spezifischen Gewicht  $2,91 \text{ g/ccm}$ , die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und bei etwa  $200^{\circ}\text{C}$  unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kohlenstoff zerfällt.

$(\text{CH}_2\text{S}_4)_n$  : wieder eine gelbgrüne, zähe Masse vom spezifischen Gewicht  $2,23 \text{ g/ccm}$ , die noch etwas plastischer als  $(\text{CH}_2\text{S}_3)_n$  ist, diesem aber sonst in ihren Eigenschaften gleicht.

$(\text{CH}_2\text{S}_5)_n$  : ein klebriges, gelbgrünes Produkt vom spezifischen Gewicht  $2,35 \text{ g/ccm}$ , das sich bereits in der Kälte wie eine hochviskose Flüssigkeit verhält und bei höheren Temperaturen ebenfalls zerfällt.

$(\text{CH}_2\text{S}_6)_n$  : eine gelbgrüne, gummiartige Substanz vom spezifischen Gewicht 2,27 g/ccm, die in ihren Eigenschaften dem Methylenpentasulfid entspricht.

$(\text{CH}_2\text{S}_7)_n$  : eine gelbgrüne, zähe Substanz vom spezifischen Gewicht 2,30 g/ccm, die erheblich spröder ist als die vorhergehenden Produkte und in der Kälte nicht mehr fließt.

$(\text{CH}_2\text{S}_8)_n$  : eine gelbgrüne, bereits ziemlich spröde Substanz vom spezifischen Gewicht 2,19 g/ccm, die beim Erwärmen weich wird und oberhalb 150°C allmählich zerfällt.

Die Reaktionen von Benzalchlorid mit Monosulfiden verlaufen nicht so eindeutig wie die entsprechenden Reaktionen mit Methylenchlorid. Es entsteht dabei zwar  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd, doch bildet die Hauptreaktion eine Reduktion zu Dibenzyldisulfid.

Glatter verliefen dagegen die Umsetzungen von Benzalchlorid mit Polysulfiden, wobei folgende Produkte erhalten wurden:

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_2)_n$  : eine dunkelrote, zähflüssige Masse vom spezifischen Gewicht 2,62 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_3)_n$  : eine zähe, rote, klebrige Masse vom spezifischen Gewicht 3,52 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_4)_n$  : eine rotbraune, zähflüssige Masse vom spezifischen Gewicht 3,23 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_5)_n$  : eine rote, zähe Masse vom spezifischen Gewicht 2,39 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_6)_n$  : eine gelbrote, zähe, plastische Masse vom spezifischen Gewicht 2,37 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_7)_n$  : eine hellrote, zähe Masse vom spezifischen Gewicht 2,51 g/ccm.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHS}_8)_n$  : eine gelbrote, zähe Masse, die bei längerem Stehen sehr spröde wird, sich jedoch leicht kneten läßt. Spezifisches Gewicht 2,44 g/ccm.

Mit zunehmendem Schwefelgehalt werden die Substanzen spröder, doch sind die Unterschiede nicht so ausgeprägt wie bei den Methy-

lempolysulfiden. Geringe Mengen enthaltenes, nicht umgesetztes Benzalchlorid wirken als Weichmacher. Es kann durch längere Behandlung mit Wasserdampf entfernt werden. Man erhält dann geleeartige, im Laufe der Zeit glasig erstarrende, spröde Produkte.

Wie die Methylenpolysulfide lassen sich auch die Benzalpolysulfide durch Sulfitabbau analysieren. Nach der allgemeinen Gleichung



erfolgt Reaktion unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid. Aus dem Verhältnis von gebildetem Thiosulfat zu gebildetem Sulfid kann die Schwefelkettenlänge  $x$  berechnet werden.

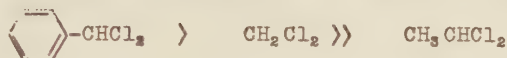
Die Benzalpolysulfide sind im Gegensatz zu den Methylenpolysulfiden im Schwefelkohlenstoff etwas löslich. Durch Anwendung der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung nach H. STAUDINGER <sup>48</sup>) konnte die Größenordnung des Molekulargewichts dieser polymeren Benzalpolysulfide ermittelt werden. Dabei ergab sich ein durchschnittlicher Polymerisationsgrad von etwa 50.

Im Gegensatz zu früherem Literaturangaben <sup>52,54</sup>) handelt es sich bei den Reaktionsprodukten von Benzaldehyd mit freien Sulfanen nicht um dimere Polysulfide, sondern ebenfalls um hochpolymere Benzalpolysulfide von etwa der gleichen Zusammensetzung, wie sie aus Benzalchlorid und Polysulfiden erhältlich sind.

Während Benzalchlorid leichter als Methylenchlorid mit Sulfiden und Polysulfiden reagiert, erfolgt die Reaktion von Äthylidenchlorid ( $R = CH_3$ ) mit Sulfiden außerordentlich schwer. Mit wäßrigen bzw. alkoholischen Lösungen von Sulfiden und Polysulfiden erfolgt beim Siedepunkt des Äthylidenchlorids praktisch überhaupt keine Reaktion. Erst wenn die Reaktion in sehr konzentrierter Lösung im Bombenrohr bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, erfolgt eine Reaktion, doch auch dann nur in geringem Maße und teilweise unübersichtlich. Die Reaktion führt auch dann nicht zu solchen hochpolymeren Produkten, wie sie beim Methylenchlorid und Benzalchlorid erhalten worden waren. Bei der Reaktion mit Sulfid erhält man ein Produkt undefinierbarer Struktur mit der Summenformel  $C_{26}H_{38}S_4O_3$ . Bei der Reaktion mit Poly-

sulfiden ( $x = 2 - 4$ ) erhält man ölige bzw. harzige Produkte, denen nach Sulfitabbau und Schwefelanalysen die Formel  $(\text{CH}_3\text{CHS}_x)_n$  zukommt. Für  $(\text{CH}_3\text{CHS}_2)_n$  konnte das Molekulargewicht ermittelt werden. Es entspricht einem oktameren Produkt ( $n = 8$ ). Diese Produkte sind also wesentlich niedermolekularer als die obigen. Die Zersetzung dieser Produkte im Hochvakuum liefert ein Gemisch von Diäthylpolysulfiden.

Nach den durchgeführten Versuchen ist also eine deutliche Abstufung der Reaktionsfähigkeit geminaler Chlorkohlenwasserstoffe gegenüber Sulfiden festzustellen in folgender Reihenfolge:

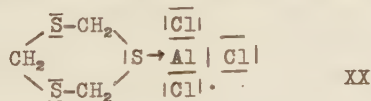


Nach der Durchführung der beschriebenen Polymerisationsreaktionen wurden noch einige Reaktionen des trimeren Thioformaldehyds  $(\text{CH}_2\text{S})_3$  untersucht.

Durch Chlorsulfonsäure wird s-Trithian oxydiert; es wird Schwefeldioxyd, Schwefel, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Dischwefeldichlorid erhalten. Eine Bildung von Bischlormethylsulfid  $\text{ClCH}_2\text{-S-CH}_2\text{Cl}$  wie bei Reaktion von Trithian mit Dischwefeldichlorid, Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid erfolgt nicht.

Mit Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid wird s-Trithian in unlösliche polymere Thioformaldehyde der Zusammensetzung  $\text{Cl-CH}_2\text{(-S-CH}_2\text{)}_n\text{-S-CH}_2\text{-Cl}$  umgewandelt. Aus dem Verhältnis von Chlorgehalt zu Schwefelgehalt ergibt sich, daß es sich um Ketten mit etwa 20 bis 25  $\text{CH}_2\text{S}$ -Einheiten handelt, deren Enden durch Cl-Atome abgesättigt sind.

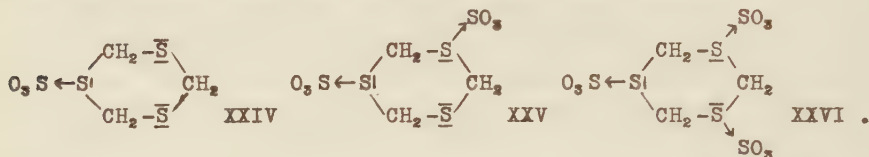
Die Schwefelatome im s-Trithian haben geringe basische Eigenschaften. Es gelang ein Addukt  $(\text{CH}_2\text{S})_3\cdot\text{AlCl}_3$  (XX) zu isolieren.



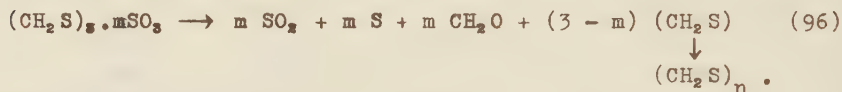
Es sind unbeständige, weiße, flaumige Nadeln, die sich bei 100 bis 120°C zersetzen und auch bei Raumtemperatur an feuchter Luft nicht lange haltbar sind.

Wie schon länger bekannt, reagiert s-Trithian mit Aluminiumchlorid und Benzol in einer FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion. Hauptprodukt dieser Reaktion ist Diphenylmethan neben Dibenzylsulfid, Schwefel und Schwefelwasserstoff. Auf Grund der Untersuchungen konnte ein befriedigender Reaktionsmechanismus angegeben werden.

Auch mit Schwefeltrioxyd wurden Addukte mit s-Trithian erhalten, mit einem, zwei und drei Mol  $\text{SO}_3$  pro Mol  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ :



Es sind bei Raumtemperatur unbeständige, gelbe, nicht kristalline Produkte, die unter Bildung von Schwefeldioxyd, Schwefel und Polythioformaldehyd zerfallen nach



Bei der Hydrolyse wird die Reaktion



von der Zerfallsreaktion nach Gleichung (96) überlagert.

B. L I T E R A T U R

- 1) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1929 I, 2371 -  
E.P. 302 270.
- 2) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1931 II, 3676/77 -  
E.P. 354 310, 354 394.
- 3) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1932 I, 1587 -  
E.P. 360 890.
- 4) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1933 I, 1857 -  
USP 1,890,191.
- 5) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1935 II, 1619 -  
USP 1,996,486.
- 6) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1937 I, 2274 -  
E.P. 456 351.
- 7) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1939 II, 540 -  
USP 2,142,144/5.
- 8) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1941 I, 3299 -  
USP 2,206,642.
- 9) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1941 II, 2743 -  
USP 2,235,621.
- 10) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1942 II, 226 -  
USP 2,195,380.
- 11) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1947, 142 -  
USP 2,402,977.
- 12) J.C. PATRICK et al. Chem. Zentr. 1952, 6626 -  
USP 2,532,369.
- 13) E.M. FETTES u. J.S. JORGZAK in "High Polymers" Vol. IX,  
SCHILDKNECHT "Polymer Processes" S. 475.
- 14) M.B. BERENBAUM u. J.R. PANEK, "The Chemistry and Application  
of Polysulfide Polymers", Thiokol Chem. Co.  
Trenton Sept. 1958 - vollst. Literaturübers.
- 15) J. BAER, Chem. Zentr. 1929 I, 155; 1929 II, 2944; 1930 I,  
1232 - verschiedene Schweizer Patente.
- 16) I.G. FARBENINDUSTRIE AG, Chem. Zentr. 1936 I, 2452/53 -  
DRP 653 993, Fr.P. 785 861 .
- 17) A. SCHOENBERG u. A. WAGNER in HOUBEN-WEYL, Methoden der orga-  
nischen Chemie Bd. IX, S. 699.
- 18) K. BLAETTNER, Diplomarbeit, Univ. München 1959.

- 19) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 19, 382 - I, 804.
- 20) A.W. von HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 145, 360 (1868).
- 21) A.W. von HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 588 (1870).
- 22) E. BAUMANN, ibid. 23, 67 (1890) - s. auch Organic Syntheses,  
Coll. Vol. II, 610.
- 23) L. VANINO, J. prakt. Chem. (2) 77, 367 (1908).
- 24) A. WOHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2344 (1886).
- 25) H. von ZEPPELIN, Chem. Zentr. 1952, 4057 - DBP 820 000.
- 26) M. SCHMIDT u. K. BLAETTNER, Angew. Chem. 71, 407 (1959).
- 27) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 7, 266.
- 28) H. KLINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 2, 1895 (1876).
- 29) E. BAUMANN u. E. FROMM, ibid. 24, 1436 (1891).
- 30) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 19, 396 - I, 808  
- II, 408.
- 31) E. BAUMANN u. E. FROMM, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2604 (1889).
- 32) H. KLINGER, ibid. 15, 862 (1882).
- 33) E. FROMM u. Ph. SCHMOLDT, ibid. 40, 2869 (1907).
- 34) J.H. WOOD u. R.W. BOST, J. Amer. chem. Soc. 60, 1005 (1938).
- 35) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 6, 465.
- 36) ibid. 6 - I, 230.
- 37) J.A. SMYTHE u. A. FORSTER, J. chem. Soc. (London) 97, 1195  
(1910)
- 38) I. BLOCH u. F. HOEHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1961 (1908).
- 39) F. FEHER u. M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. 258, 147 (1949).
- 40) M. SCHMIDT u. G. TALSKEY, Chem. Ber. 90, 1673 (1957).
- 41) O. FOSS, Acta chem. Scand. 4, 404 (1950).
- 42) A. SCHOEBERL et al., Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1422 (1937).
- 43) A. SCHOEBERL et al., ibid. 71, 2361 (1938).
- 44) M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289, 198 (1957).
- 45) O. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2415 (1906).
- 46) L. VANINO, ibid. 35, 3251 (1902).
- 47) L. VANINO u. A. SCHINNER, ibid. 47, 2562 (1914).
- 48) H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen,  
Springer-Verlag Berlin 1932.
- 49) H. STAUDINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 267 (1932).
- 50) H. FIKENTSCHER, Sonderdruck IG-Farben Ludwigshafen 1941  
nach F. RUNGE, Scientia Chimica 5 (1952), Chemie und Technik  
der Kunststoffe S. 40 ff.

- 51) K.H. MEYER, Hochpolymere Chemie II, S. 21-26,  
Akad. Verlagsges. Becker u. Erler KG. Leipzig.
- 52) I. BLOCH u. F. HOEHN, J. prakt. Chem. (2) 82, 473 (1910).
- 53) A. von BAEYER u. V. VILLIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 33,  
2479 (1900).
- 54) F. HOEHN u. I. BLOCH, J. prakt. Chem. (2) 82, 486 (1910).
- 55) BEILSTEIN, Handbuch der organische Chemie 19, 387 - I, 807 -  
II, 399.
- 56) J.F. SUYVER, Recuil Trav. chim. Pays-Bas 24, 380 (1905).
- 57) E. MUELLER, J. prakt. Chem. (2) 116, 184 (1927).
- 58) O. HASSEL u. H. VIERVOLL, Acta chem. Scand. 1, 164 (1947).
- 59) H. Gerding et al., Recuil Trav. chim. Pays-Bas 58, 609 (1939).
- 60) H. Gerding et al., ibid. 58, 634 (1939).
- 61) C.V. JOERGENSEN, J. prakt. Chem. (2) 66, 42 (1902).
- 62) I.G. FARBENINDUSTRIE AG, DRP 579 048 (1928).
- 63) C.S. MARVEL, J.H. SAMPLE u. M.F. ROY, J. Amer. chem. Soc.  
61, 3342 (1939).
- 64) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 1, 348.
- 65) E. WALKER, Biochem. J. 19, 1083 (1925).
- 66) N. MENSCHUTKIN et al., Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2134 (1926).
- 67) P. PETRENKO-KRITSCHENKO u. V. OPOTZKI, ibid. 59, 2131 (1926).
- 68) L.B. SEBRELL (Goodyear Tire and Rubber Co.), USP 1,805,052 -  
Chem. Zentr. 1931 II, 1486.
- 69) E.W. FULLER (Socony Oil Inc. N.Y.), USP 2,196,963 (1940) -  
Chem. Zentr. 1942, 1208.
- 70) Ss.E. KREIN u. G.Ss. TARMANJYN, Petrol. Wirtsch. (russ.)  
33, 71 (1955) - Chem. Zentr. 1956, 13249.
- 71) W. MOELLER, E.P. 1948/5 (1921).
- 72) S.M. CALDWELL, Can. P. 242 447 (1923).
- 73) G. BITTERSÖHL, Z. Haut- u. Geschlechtskrh. 9, 249 (1950) -  
Chem. Zentr. 1951 I, 86.
- 74) I. BLOCH u. F. HOEHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 54 (1922).
- 75) H. BRINTZINGER et al., Chem. Ber. 83, 87 (1950).
- 76) H. BRINTZINGER et al., ibid. 85, 455 (1952).
- 77) W.E. TRUCE et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 3594 (1952).
- 78) W. DAVIES u. A.N. HAMBLBY, Austr. J. Chem. 6, 152 (1953) -  
Chem. Zentr. 1954, 1451.
- 79) F. RUNGE, Z. EL-HEWEHI u. D. HEMPEL, J. prakt. Chem. (4)  
8, 1 (1959).

- 80) A.G. KOSSZOWA, Acta univ. Voronegiensis (russ.) 8, 92 (1935),  
Chem. Zentr. 1937 I, 1922.
- 81) S.W. LEE u. G. DOUGHERTY, J. org. Chem. 5, 84 (1940).
- 82) E.M. EVANS u. H.T. HOOKWAY, Schweiz. P. 269 901 (1947) -  
Chem. Zentr. 1951 II, 146.
- 83) E.M. EVANS u. H.T. HOOKWAY, USP 2,543,237 (1951) -  
Chem. Zentr. 1952, 7106.
- 84) N.F. WOERMANN u. E.H. WIEBENGA, Z. Kristallogr. (Amsterdam)  
97, 323 (1937) - Chem. Zentr. 1937 II, 3878.
- 85) H.E. CALDERBANK u. R.J.W. LE FEVRE, J. chem. Soc. (London)  
1949, 199.
- 86) O. HINSBERG, J. prakt. Chem. (2) 88, 50 (1913).
- 87) A. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. 126, 293 (1863).
- 88) E. FROMM u. O. GAUP, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3416 (1908).
- 89) J.A. MITCHELL et al., Ind. Engng. Chem. 23, 694 (1931).
- 90) I.B. DOUGLASS u. F.T. MARTIN, J. org. Chem. 15, 795 (1950).
- 91) K. FUCHS u. E. KATSCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 2292 (1927).
- 92) K. HEUMANN u. P. KOECHLIN, ibid. 15, 416 (1882).
- 93) O. HINSBERG, J. prakt. Chem. (2) 138, 207 (1933).
- 94) E. FROMM u. C. SCHULTIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 941 (1923).
- 95) A. Girard, Comptes rendus 70, 626 (1870).
- 96) A.W. von HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 3, 586 (1870).
- 97) W. Mansfeld, ibid. 19, 696 (1886).
- 98) A. REYCHLER, Bull. Soc. chim. France (3) 33, 1226 (1905).
- 99) S.W. LEE u. G. DOUGHERTY, J. org. Chem. 4, 48 (1939).
- 100) I. BOESEKEN, Recuil Trav. chim. Pays-Bas 24, 213 (1905).
- 101) J.R. MEADOW, USP 2,403,013 (1944) - Chem. Zentr. 1947, 568.
- 102) C.M. SUTER et al., J. Amer. chem. Soc. 60, 538 (1938).
- 103) M. SCHMIDT u. H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 70, 470 (1958).
- 104) P. BAUMGARTEN, Chemie 55, 115 (1942).
- 105) P. BORINSKY, Dissertation München 1909.
- 106) K. HÄRING, Dissertation Leipzig 1910.
- 107) M. GOEHRING u. R. APPEL, Z. anorg. allg. Chem. 265, 312, 320  
(1951).
- 108) M. SCHMIDT, ibid. 289, 152 (1957).
- 109) M. SCHMIDT, ibid. 289, 158 (1957).
- 110) M. SCHMIDT, ibid. 289, 176 (1957).
- 111) G. TALSKY, Dissertation Univ. München 1959.

- 112) M. GOEHRING, Scientia Chimica 9 (1957), Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen S. 112.
- 113) H. LUX, Praktikum der quantitativen anorganischen Chemie S. 84.
- 114) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 20, 189/190.
- 115) B. WURTZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).
- 116) G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie S. 278.
- 117) A. SCHOEBERL u. A. WAGNER in HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie Bd. IX, S. 8.
- 118) ibid. S. 97.
- 119) W. HERZ, nach HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie Bd. III/1, S. 238.
- 120) HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie Bd. III/1, S. 433.
- 121) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie 17, 15.
- 122) J.R. Meadow u. E.E. REID, J. Amer. chem. Soc. 56, 2177 (1934).

## L e b e n s l a u f

Am 2. Juni 1932 wurde ich, Kurt Oskar Blaettner, als einziger Sohn des jetzigen Direktors bei der Bayerischen Staatsbank Robert Blaettner und seiner Ehefrau Luise, geb. Engelbrecht, in München geboren.

Von 1938 bis 1942 besuchte ich die Volksschule in München, hierauf die Oberschule in München (1942/43), in Bergzabern/Pfalz (1943/44), in Nürtingen a. Neckar (1945 bis 1949) und wieder in München, wo ich im Jahre 1951 am Neuen Realgymnasium München die Reifeprüfung ablegte.

Seit dem Wintersemester 1951/52 bin ich an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München immatrikuliert. Ich legte im Mai 1955 das Diplom-Vorexamen und im September 1957 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. In der Zeit von Dezember 1957 bis Dezember 1959 führte ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv.Do. Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.



